



# Détermination du temps de résidence des eaux souterraines : application au transfert d'azote dans les aquifères fracturés hétérogènes

Virginie Ayraud

## ► To cite this version:

Virginie Ayraud. Détermination du temps de résidence des eaux souterraines : application au transfert d'azote dans les aquifères fracturés hétérogènes. Hydrologie. Université Rennes 1, 2005. Français. NNT: . tel-00088100

**HAL Id: tel-00088100**

**<https://theses.hal.science/tel-00088100>**

Submitted on 31 Jul 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° Ordre : 3312

## **THESE**

présentée  
DEVANT L'UNIVERSITE DE RENNES 1

pour obtenir  
Le grade de : **DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE RENNES 1**  
Mention : SCIENCES DE LA TERRE

PAR

**Virginie AYRAUD**

Equipe d'accueil : Géosciences Rennes  
Ecole Doctorale : Sciences de la Matière  
UFR : Structure et Propriétés de la Matière

Détermination du temps de résidence des eaux souterraines :  
application au transfert d'azote dans les aquifères fracturés  
hétérogènes

Soutenue le **2 décembre 2005** devant la commission d'Examen

### **COMPOSITION DU JURY :**

Luc Aquilina  
Pierre Le Corre  
François Chabaux  
Hélène Pauwels  
Ghislain De Marsily  
Philippe Davy  
François Guillocheau  
Pierre Marmonier

Directeur de thèse  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examinatrice  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Membre invité



*Eau source de vie, Ressource à protéger*







## Remerciements

Ces trois années de recherche ont été riches en rencontres et collaboration, j'aimerais n'oublier personne dans ces remerciements. Si je ne remplissais pas mon contrat et oubliais quelqu'un je m'en excuse platement...

En premier lieu je tiens à remercier mon directeur de thèse, Luc, pour ces 3 années d'aventure scientifique dans la datation des eaux mais aussi les 2 années précédentes pour m'avoir fait découvrir l'hydrobiogéochimie. Merci aussi à Hélène pour toute la partie isotopie, les séjours à Orléans ont toujours fourni de nombreuses pistes pour la compréhension des mécanismes isotopiques. Merci aussi à l'ensemble des membres du jury pour la discussion scientifique qui s'est établie le jour de ma soutenance.

Tous les résultats présentés dans ce manuscrit ne seraient pas ce qu'il sont sans l'aide précieuse d'un grand nombre de personnes que je veux remercier pour les excursions sur le terrain (froides mais pas trop pluvieuses), les analyses des échantillons, leur implication dans leurs stages, les conseils précieux et le partage des connaissances sur les sites,... Dans le désordre : Thierry, Corinne (et Hop !), Odile, Martine, Patrice, Thomas, Fabien, Karine, Alice, Elise, Anne-Catherine, Olivier, Philippe, Michael, Jérôme, Anne-Marie, Yves, Mme Gallat, Tanguy, Gérard, Véro, Jean-Claude, Boris, Sandra, Pierre.

Et enfin ceux qui m'ont accompagné au jour le jour dans les couloirs de Géosciences et du Caren : Nolwenn, Laure, Sylvie, Thierry, Pierre-Emmanuel, Myriam, Jean-Pierre, Jean-Jacques, Bruno, Jean, Jean-Raynald, Nicole et tous ceux qui, au travers d'un sourire, d'un bonjour, ont contribué à rendre certaines journées moins difficiles.

*A mon père qui n'était jamais à cours d'idées pour répondre aux innombrables « pourquoi ? » et « comment ? » de mon enfance et qui m'a donné sa passion des livres et de la recherche qui y est associée.*

*A ma mère toujours attentive et dont la fierté à mon égard m'a rendu forte et donné envie de réussir.*

*A Jérôme qui a accepté une étudiante longue durée dans sa vie avec ses incertitudes, ses doutes et qui m'a soutenu durant ces 8 longues années d'études dans les moments les plus durs comme les réussites.*



<b>Chapitre I</b>	<b>– Caractéristiques des aquifères fracturés hétérogènes</b>	<b>11</b>
1	– Géochimie	14
2	– Profil type des aquifères	17
3	– Echantillonnage	19
4	– Analyses chimiques	22
<b>Chapitre II</b>	<b>– Processus redox en milieu fracturé : influence sur les concentrations en nitrates</b>	<b>23</b>
1	– Microbiologie en milieu fracturé	24
1.1	– Particularité du monde bactérien	25
1.2	– Méthodes d'étude	28
1.3	– Métabolisme des bactéries et processus redox	29
2	– Séquence des réactions redox dans les eaux souterraines naturelles	31
2.1	– Les réactions	33
2.2	– La dénitrification	35
2.2.1	– La réduction assimilatrice ou « assimilation »	37
2.2.2	– La réduction dissimilatrice	38
2.2.2.1	– La DNRA (Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium)	38
2.2.2.2	– La respiration azotée ou dénitrification s.s.	38
<b>Chapitre III</b>	<b>– Hydrobiogéochimie des aquifères fracturés hétérogènes bretons</b>	<b>42</b>
1	– Betton (35)	43
1.1	– Résumé de l'article présenté	43
1.2	– Physical and biogeochemical processes related to heterogeneity of a shallow aquifer in crystalline-rocks	45
1.3	– Perspectives	65
2	– Ploemeur (56)	67
2.1	– Résumé de l'article présenté	67
2.2	– Oxido-reduction sequence related to flux variations of groundwater from a fractured basement aquifer (Ploemeur area, France)	69
2.3	– Perspectives	91
<b>Chapitre IV</b>	<b>– Etude expérimentale en batch</b>	<b>92</b>
1	– Etude des processus biogéochimiques en laboratoire	92
2	– Protocole	93
3	– Caractérisation de la dénitrification	95
3.1	– Evolution des concentrations en nitrates	95

3.2	– Cinétique	96
3.2.1	– Réaction d'ordre 0 : évolution linéaire	97
3.2.2	– Réaction d'ordre 1	99
3.3	– Identification du type de dénitrification	101
3.4	– Particularité de PE	104
3.5	– Influence biologique	106
4	– Relargage d'éléments	107
<b>Chapitre V – Isotopie du soufre et de l'oxygène des sulfates</b>		<b>113</b>
1	– L'isotopie du soufre et de l'oxygène des sulfates dans le milieu naturel	114
1.1	– Généralités sur les sulfates	115
1.2	– Revues des valeurs des sources de sulfates	117
1.2.1	– Eau de mer	117
1.2.2	– Précipitations	117
1.2.3	– Evaporites	118
1.2.4	– Sulfures	118
1.2.5	– Sulfates d'origine agricole	118
1.3	– Isotopes des sulfates et processus biogéochimiques	119
1.3.1	– Adsorption / précipitation / assimilation	119
1.3.2	– Minéralisation	119
1.3.3	– Réduction dissimilatrice des sulfates (DSR)	120
1.3.4	– Oxydation des sulfures	121
2	– Isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates en milieu fracturé hétérogène	125
2.1	– Isotopes des sulfates sur le site de Ploemeur	125
2.1.1	– Oxydant des sulfures dans le groupe I	127
2.1.2	– Schéma général de circulation	130
2.2	– Isotopes des sulfates sur le site de Betton	132
2.2.1	– La zone altérée à Betton	132
2.2.2	– Isotopie de la zone profonde	134
2.3	– Isotopie du soufre et de l'oxygène des sulfates à l'échelle de la Bretagne	136
<b>Conclusion</b>		<b>144</b>
1	– Résultats principaux	144
2	– Perspectives : <i>influence de fluide profond</i>	146

<b><i>Temps de résidence des eaux souterraines dans le contexte géologique breton</i></b>	<b>149</b>
---	------------

<b>Chapitre I – Méthodes de datation utilisées dans cette étude</b>		<b>155</b>
1	– Chlorofluorocarbones (CFC)	155
1.1	– Généralités	156
1.2	– Principe de la datation à l'aide des CFC	161
1.3	– Paramètres pouvant influencer la datation	163

1.3.1	– Variation des concentrations atmosphériques.....	164
1.3.2	– Estimation de la température de recharge.....	165
1.3.3	– Excès d'air.....	168
1.3.4	– La zone non saturée.....	170
1.3.5	– Milieu géologique.....	171
1.3.6	– Occupation du sol.....	172
1.3.7	– Dispersion – Diffusion – Mélange dans la zone saturée.....	172
1.3.8	– Adsorption /désorption.....	174
1.3.9	– Dégradation.....	175
1.4	– Conclusion sur l'utilisation des CFC en datation.....	177
1.5	– Etudes précédentes.....	178
2	– Tritium/hélium.....	181
2.1	– Principe et équations.....	181
2.2	– Incertitudes sur la méthode.....	185
2.2.1	– Excès d'air.....	185
2.2.2	– Diffusion / Dispersion.....	186
2.2.3	– Milieu géologique.....	186
2.3	– Echantillonnage et analyse.....	186
3	– Inter-comparaison des méthodes.....	188
3.1	– Résultats méthode tritium/hélium.....	189
3.2	– Résultats méthode CFC.....	191
3.3	– Comparaison.....	191
4	– Perspectives : nouveaux traceurs.....	194
4.1	– SF6.....	194
4.2	– HCFC et HFC.....	195
<b>Chapitre II – Echantillonnage et analyse pour la datation par les CFC.....</b>		<b>197</b>
1	– Echantillonnage.....	197
1.1	– Points de prélèvement.....	197
1.2	– Système de prélèvement.....	200
1.3	– Stockage.....	202
1.4	– Représentativité du prélèvement.....	203
2	– Analyse.....	204
2.1	– Calibration.....	207
2.2	– Validation statistique de l'analyse.....	210
2.3	– Calcul des concentrations atmosphériques équivalentes.....	211
3	– Interprétation des données brutes.....	212
3.1	– Groupe a : cas simple.....	213
3.2	– Groupe b : l'échantillon présente une contamination de l'un des trois CFC.....	214
3.3	– Groupe c : l'échantillon semble contaminé en deux des CFC.....	215

3.4	– Groupe d : le CFC-11 est dégradé	215
3.5	– Groupe e : cas complexes	216
4	– Incertitude sur les âges	218
<b>Chapitre III – Echelle des temps de résidence des eaux souterraines à l'échelle de la Bretagne</b>		<b>219</b>
1	– Sites étudiés	219
1.1	– Ploemeur	221
1.2	– Betton	223
1.3	– Kerbernez	224
1.4	– Naizin	228
1.5	– Pleine-Fougères	229
1.6	– Hanvec	231
1.7	– Arguenon	232
2	– Résultats : Groundwater residence time in crystalline rock aquifer controls NO3 dynamics in river	232
<b>Conclusion</b>		<b>257</b>
1	– Résultats principaux	257
2	– Perspectives	259
<b>CONCLUSION GENERALE &amp; PERSPECTIVES</b>		<b>263</b>

## Résumé

Les aquifères fracturés hétérogènes se développent dans les roches cristallines (schiste, granite,...). Ces milieux présentent une large gamme de porosité de celle contenue dans les fissures et fractures qui constituent la zone de transfert principale de l'eau, à une porosité plus faible constituée de l'ensemble des microfissures et micropores de la matrice rocheuse. Une meilleure caractérisation de ces aquifères, appliquée plus particulièrement à la problématique de recherche de nouvelles ressources en eau en Bretagne, est réalisée au travers de deux axes principaux : (1) de suivis hydrochimiques, d'analyses isotopiques, d'expérimentations en laboratoire et (2) d'analyse des chlorofluorocarbones – CFC – (gaz anthropiques) en vue de la détermination des temps de résidence.

L'hydrochimie de ces aquifères est fortement liée à l'hétérogénéité physique des roches avec une variabilité spatiale beaucoup plus grande que la variabilité temporelle dans ces bassins-versants. Dans ces milieux, le cycle de l'azote et du soufre sont intimement liés au travers de la dénitrification par oxydation des sulfures. La potentialité d'une dénitrification par oxydation du fer dans les roches cristallines a été mise en évidence au travers d'expérimentations en batch. L'interprétation des données concernant les isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates montrent une cohérence entre la localisation spatiale et le processus mis en jeu quel que soit le site étudié. L'ensemble de ces résultats met en avant l'existence dans la zone profonde de ces aquifères, de solutés d'origine ancienne conservés dans la microporosité et qui contribuent à la chimie des eaux circulant dans les fractures connectées à cette microporosité.

Ces aquifères peuvent être décomposés en trois compartiments principaux que sont les zones de recharge, la zone altérée et la zone profonde. Dans chacun de ces compartiments les temps de résidence sont homogènes à l'échelle de la Bretagne : eaux récentes dans les zones de recharge, eaux anciennes (>50 ans) dans la zone profonde et un temps de résidence moyen de  $18 \pm 2$  ans dans la zone altérée. Ces données indiquent que la gestion de ces aquifères doit prendre en compte l'échelle du temps de résidence de l'eau dans la zone altérée, réservoir de soutien des cours d'eau (supérieur à la dizaine d'années).

Mots clés : cycle de l'azote, eaux souterraines, datation, isotopie, CFC





## Abstract

Heterogeneous fractured aquifers are extensively developed in crystalline rocks, such as schist or granite. In these aquifers, porosity ranges from the fractures to the microporosity contained in pores and fissures of the matrix. A better characterisation of such aquifers and especially adapted to search for new water reservoir in Brittany, was undertaken through: (1) temporal chronicles, isotopic analyses and laboratory experiments and (2) by the interpretation of residence times through CFC analysis.

Groundwater hydrochemistry is related to rock heterogeneity leading to a more important spatial variability than the temporal or seasonal variability in the catchments. In the aquifer, nitrogen and sulphur biogeochemical cycles are linked through denitrification coupled to sulphide oxidation. A denitrification coupled to an iron oxidation in crystalline rock has been demonstrated in laboratory experiments. Sulphur and oxygen isotopic composition of sulphate show a strong relationship between the spatial localisation in the watershed and the processes in any studied site. In the deep part of the aquifer solutes from old circulating fluids are conserved in the microporosity. These solutes may contribute to the chemical signature of circulating groundwater.

This type of aquifer can be divided in 3 compartments: recharge areas, weathered part and deep part. In each compartment, the groundwater residence times are homogeneous at the scale of Brittany: (1) young water in the recharge areas, (2) old waters ( $> 50$  yr old) in the deep fractured part and (3) a  $18 \pm 2$  yr old water in the weathered part of aquifers. While the weathered part supports the water flux to rivers, these results indicate that water management should to be done at the same timescale.

Keywords: nitrogen, groundwater, dating, isotopic analyses, CFC



## Introduction

L'azote est le quatrième élément, en proportion, dans la composition des plantes. C'est un des éléments nutritifs indispensables à la croissance des plantes car constitutif des acides aminés (protéines) (Paul and Clark, 1989). L'azote peut ainsi rapidement devenir un facteur limitant dans la croissance des végétaux. Un stock supplémentaire est donc généralement fourni aux cultures par l'intermédiaire de la fertilisation (avec d'autres éléments nutritifs comme le phosphore et le potassium que nous ne discuterons pas ici) en vue de garder un rendement optimal. L'azote excédentaire lorsqu'il n'est pas assimilé par les végétaux, peut être lessivé vers les nappes d'eau souterraines et rejoindre les rivières. Dans les baies cet azote lessivé des champs, favorise la prolifération de populations algales et le développement des « marées vertes » associées (Menesguen and Piriou, 1995). Une forte concentration en nitrates dans les eaux souterraines ou les rivières, principaux réservoirs d'eau potable, peut poser, en cas de forte concentration, non seulement des problèmes d'ordres environnementaux, économiques et sociaux mais aussi un problème de santé publique. La présence de nitrates ( $\text{NO}_3$ ) dans le corps humain peut favoriser l'apparition par un processus simple de réduction chimique, de nitrites ( $\text{NO}_2$ ). Ces derniers limitent le transport de l'oxygène sur l'hémoglobine vers les cellules pouvant permettre le développement de la méthémoglobinémie ou « maladie bleue ». Bien que rarement observée comme suite directe à l'ingestion d'une eau riche en nitrates et concernant principalement les nouveau-nés, le principe de précaution a imposé la proposition d'une limite de concentration à 50mg/L de nitrates dans les eaux potables par l'OMS, fixée législativement en norme de potabilité en France (loi 92-3 du 3 janvier 1992 et décret 2001-1220 du 20 décembre 2001 *relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles*).

L'intensification des pratiques agricoles et la spécialisation de la Bretagne dans l'élevage porcin à grande échelle ont conduit à une pollution azotée importante des cours d'eau et des nappes superficielles (Laperrousaz *et al.*, 1997). Actuellement plus de la moitié des cours d'eau bretons présentent des concentrations en nitrates approchant voire dépassant la norme de potabilité française fixée à 50mg/L (Figure 1, Diren, 2001). Or la région Bretagne exploite en priorité les eaux de surface pour son approvisionnement en eau potable, 80% des captages pour l'alimentation en eau potable sont des prises d'eau superficielle (rivières, lacs, ...) contre

36 % en moyenne à l'échelle de la France (Figure 2). Devant l'ampleur de la pollution de la ressource en eau principale de la région, différentes actions de reconquête du milieu ont été mises en place et les recherches ont été axées sur la partie profonde (possiblement préservée) des aquifères.

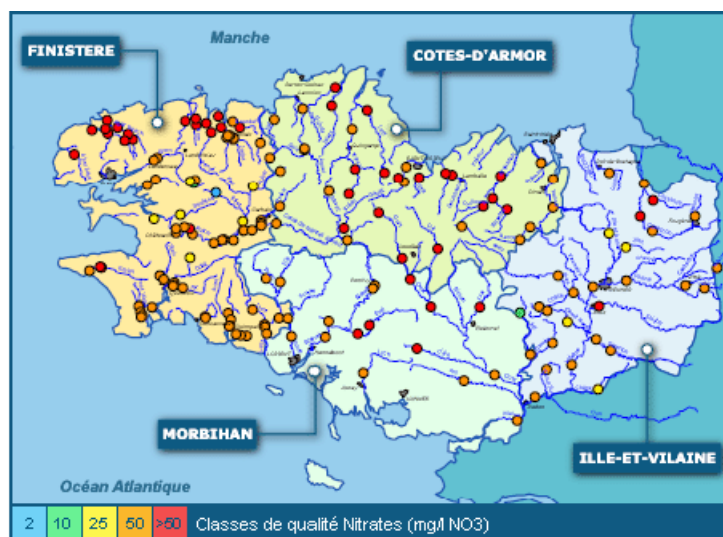


Figure 1 : Classes de qualité de cours d'eau bretons (SEQ-EAU). Données sur les années 1999 à 2004. D'après le site web [rieb-eau.org](http://rieb-eau.org) (Diren, 2001).

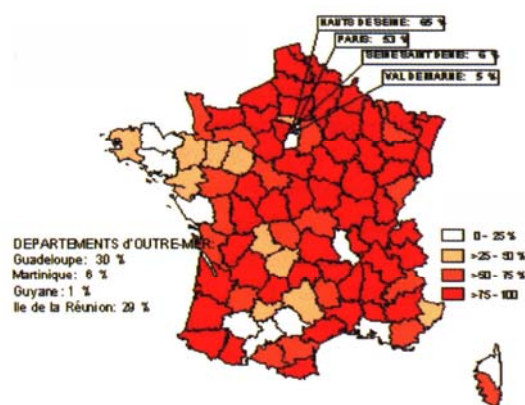


Figure 2 : pourcentage d'eau souterraine dans l'alimentation AEP (Adduction en eau potable) d'après DGS, 1998 in Adler, 2002

Le sous-sol breton est exploité principalement dans sa partie superficielle : 70% des puits existants ne dépassent pas les 12m de profondeur (Panaget, 2004). Après la sécheresse de 1976, et le manque d'eau qui s'en est suivi, une première prospection du milieu souterrain a eu lieu grâce au développement de la technique de forage au marteau fond de trou (réduction des coûts, augmentation des possibilités de forage) (Archambault *et al.*, 1977; Talbo, 1977).

Les résultats sont apparus plutôt mitigés : les débits atteints étaient suffisants pour les besoins mais de manière générale plutôt faibles (aux alentours de 5 m<sup>3</sup>/h en moyenne) et fortement aléatoires, semblant indiquer une utilisation de la ressource profonde difficile (Margat, 1980). La découverte et la mise en exploitation dans le début des années 1990 de puits profonds (aux alentours de 100m) dans plusieurs collectivités territoriales (Ploemeur, Sainte Anne sur Vilaine, Betton, Lannilis, Maunon et Saint Briec de Maunon, Guillac, Bubry et Melrand) ont relancé les recherches sur la prospection de la zone profonde des aquifères et la compréhension des mécanismes qui gouvernent les flux et la chimie de ce type de réservoir (Geoarmor, 2002).

Les débits fortement aléatoires observés dans à la fin des années 1970 avec pourtant des possibilités d'exploitation mises en évidence une vingtaine d'années plus tard, sont liés à la nature des roches qui constituent le sous-sol de la région bretonne. Comme 1/3 de la France et environ 20% des terres émergées (Figure 3- de Marsily, 1994; Berkowitz, 2002; Krasny and Hrkal, 2003; Maréchal *et al.*, 2003; Struckmeier *et al.*, 2004), la Bretagne est une région de socle où les roches cristallines (plutoniques et métamorphiques telles que le granite, le schiste ou le gneiss) sont majoritaires (Bernard-Griffiths *et al.*, 1985; BRGM, 2003). Dans ce type de roche la porosité dite secondaire (la porosité primaire est celle créée par l'espacement entre les grains et est relativement faible dans le cas des roches cristallines), est d'importance majeure et est liée à la présence de fractures et de fissures réparties de façon aléatoire impliquant une forte hétérogénéité du milieu. Les aquifères de socle qui se développent au sein de ces fractures sont donc couramment qualifiés **d'aquifères fracturés hétérogènes**. Il est communément admis par la communauté des hydrogéologues que la compréhension des mécanismes qui ont lieu dans ces milieux est un enjeu de la recherche actuelle majeur (Stober and Bucher, 2000; Krasny and Hrkal, 2003; Cook *et al.*, 2005; Glynn and Plummer, 2005; Vos, 2005). **Cet enjeu est double : comprendre pour mieux exploiter et comprendre pour mieux protéger.**

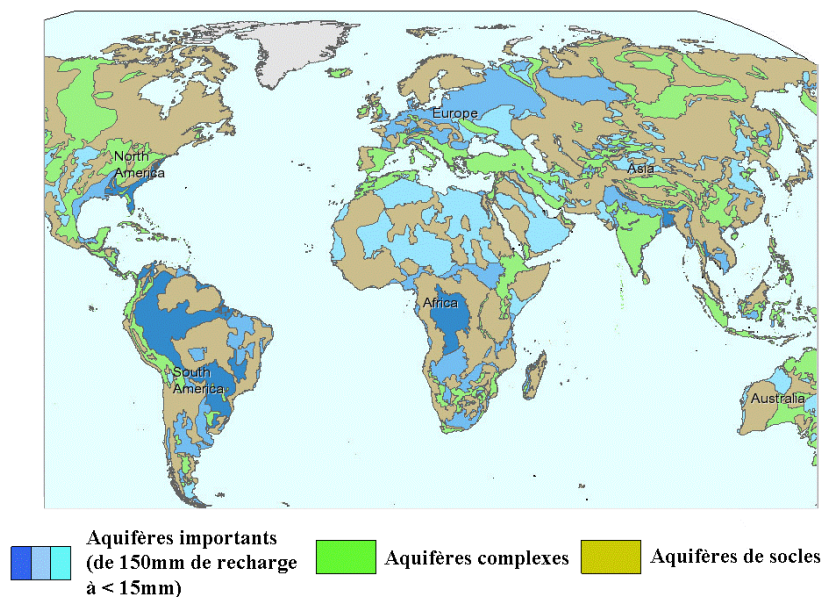


Figure 3 : Carte des propriétés aquifères des terrains mondiaux (Struckmeier et al., 2004)

Associés aux études hydrogéologiques du milieu nous avons donc cherché à caractériser l'hydrochimie de 2 sites en milieu fracturé hétérogène (sites de Ploemeur et de Betton) et, dans le cadre global de la pollution par les matières azotées des cours d'eau bretons, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux transferts d'azote dans ces milieux.

La connaissance du temps de résidence de l'eau dans chacun des compartiments hydrogéologiques qui peuvent être mis en évidence dans les études hydrochimiques, est une donnée essentielle pour contraindre les possibilités d'exploitation du réservoir, le temps de réponse de l'écosystème à un changement de pratiques agricoles ou à une action de reconquête du milieu, et donc pour optimiser la gestion de la ressource en eau. De plus, la calibration en temps des modèles hydrologiques pourra permettre de réaliser des simulations à vocation prédictive (Sheets *et al.*, 1998) et fournir des outils de gestion de la ressource en eau potable aux acteurs locaux, mais aussi de mieux contraindre le fonctionnement de ces aquifères. Nous avons donc adapté la méthode de datation des eaux à l'aide des CFC (chlorofluorocarbones permettant une datation sur les cinquante dernières années) dans le contexte hydrogéologique des aquifères fracturés hétérogènes bretons. Plus qu'une étude site par site il a été choisi de réaliser une cartographie des temps de résidence à l'échelle de la Bretagne.

Ce mémoire a donc été découpé en deux parties qui peuvent être lues individuellement<sup>1</sup> :

- **Caractérisation des aquifères fracturés hétérogènes appliquée aux transferts d'azote** : cette partie s'attache à comprendre le transfert et l'évolution des espèces azotées à travers l'étude hydrobiogéochimique de deux sites bretons dont la partie profonde est exploitée et qui font l'objet de travaux hydrogéologiques (Ploemeur et Betton), d'analyses isotopiques des sulfates sur différents sites en Bretagne et d'expérimentations en batchs.
- **Temps de résidence des eaux souterraines dans le contexte géologique breton** : les méthodes de datation utilisées dans le cadre de cette étude y sont détaillées et plus particulièrement la méthode de datation à l'aide des CFC (chlorofluorocarbones) développée durant cette thèse au sein du laboratoire Géosciences Rennes.

---

<sup>1</sup> Ceci conduit à de possibles redites entre les deux parties du présent document. Je prie le lecteur assidu de bien vouloir m'en excuser.





**Géochimie des aquifères fracturés  
hétérogènes : Application au transfert  
d'azote**



Les variations des caractéristiques géochimiques des eaux souterraines peuvent être reliées aux variations des propriétés hydrogéologiques ou de l'abondance des minéraux réactifs, paramètres qui seraient difficiles à contraindre sans ces informations (Glynn and Plummer, 2005). Ainsi la présence d'une dénitrification mise en évidence par isotopie par exemple, alors que de l'oxygène est toujours présent dans le milieu, indique l'existence de microsites (à relier à une fracturation intense ?) ou de différentes origines de l'eau (chemins d'écoulement multiples, connexion entre différents réservoirs ?). Alors que les études de la géochimie des eaux en relation avec les conditions redox du milieu sont nombreuses concernant les aquifères poreux, la compréhension de la géochimie des aquifères fracturés est un des nouveaux enjeux de l'hydrogéologie (Glynn and Plummer, 2005) et des études commencent à être publiées sur cette thématique (Banwart *et al.*, 1999; Lenczewski *et al.*, 2003; Spence *et al.*, 2005; Van der Hoven *et al.*, 2005). Ces études montrent, entre autre, qu'entre la fracture elle-même et la matrice, la zone de transition joue un rôle tampon où une zonation peut se développer et participer à une rééquilibration des concentrations au sein du milieu (Mazurek *et al.*, 1996; Spence *et al.*, 2005).

**La géochimie des aquifères fracturés hétérogènes a donc été, au cours de ce travail, investiguée au travers de l'étude de deux bassins versants : Betton (Ille et Vilaine) et Ploemeur (Morbihan). Au travers d'études de terrain, d'expérimentations en batchs et d'analyses isotopiques, le fonctionnement de ces aquifères et le cycle de l'azote ont été caractérisés.**

.

## **Chapitre I – Caractéristiques des aquifères fracturés hétérogènes**

L'étude du fonctionnement des aquifères en milieu fracturé répond à des besoins de recherche sur :

- les réserves pétrolifères (Warren *et al.*, 1963)
- l'exploitation du gradient thermique naturel et de ses anomalies pour l'utilisation en géothermie (Kappelmeyer *et al.*, 1991; Emmermann and Lautejung, 1997; Stober and Bucher, 2000)
- le stockage des déchets nucléaires (Cacas *et al.*, 1990; Neretnieks, 1993; Mazurek *et al.*, 2000)
- les ressources en eau profondes (Krasny and Hrkal, 2003)

L'hétérogénéité de ces milieux est liée à la présence de différents types de discontinuités (failles, fractures, fissures, schistosité, limite de grains) distribuées sur une large gamme de longueurs, s'étalant typiquement sur plusieurs ordres de grandeurs (du micron au kilomètre) (Figure 4) (Segall and Pollard, 1983; Bonnet *et al.*, 2001; Bour *et al.*, 2002). Cette distribution aléatoire (dont l'organisation est en cours d'étude pour en comprendre les règles, Schueller, 2005) ne permet pas, comme en milieu homogène, la définition d'un volume élémentaire représentatif (VER), échelle théorique à partir de laquelle les hétérogénéités des échelles inférieures sont homogénéisées (Darcel, 2003; Neuman, 2005). Au niveau hydraulique ce type de milieu se caractérise par l'existence d'une chenalisation forte des flux liée à la forte variabilité des perméabilités entre les zones plus ou moins densément fissurées et à la perméabilité intrinsèque variable des fractures elles-mêmes (Figure 4) (Olsson, 1992; Tsang and Neretnieks, 1998). Ainsi sur le site de Stripa (Suède), la majeure partie des arrivées d'eau est concentrée dans une zone définie (H-zone) et à l'intérieur, une des fractures fournit à elle seule 80% des flux d'eau (Figure 4). Ce type d'observation met en évidence l'importance de la connectivité entre fractures : le nombre de fractures ou l'ouverture de la fracture ne

suffisent pas, seuls, à déterminer la capacité de conduction hydraulique d'un milieu (de Marsily, 1985; de Dreuzy, 2000; Schulze-Markuch and Malik, 2000; Berkowitz, 2002).

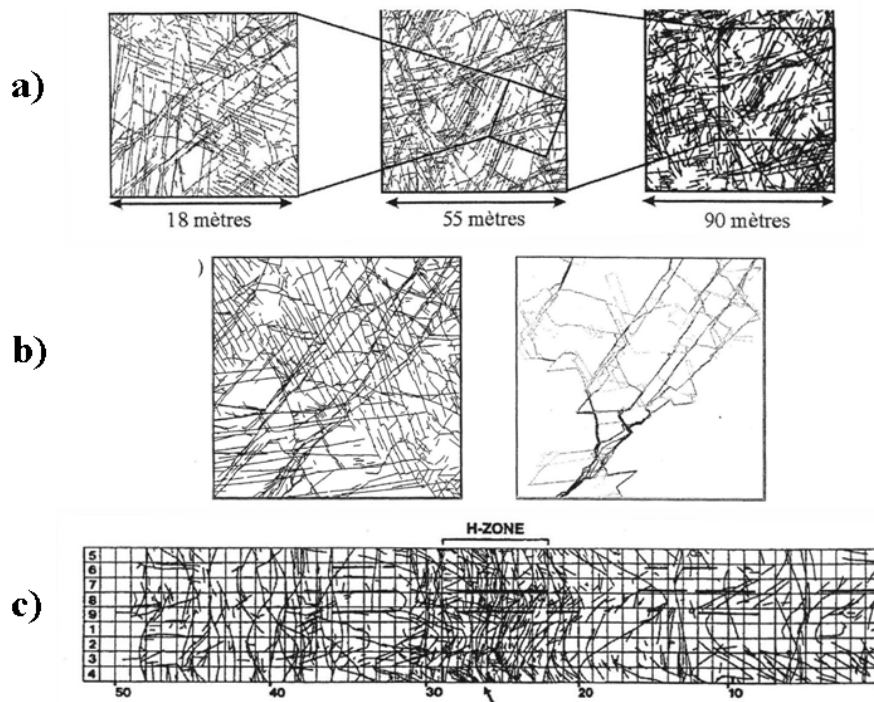


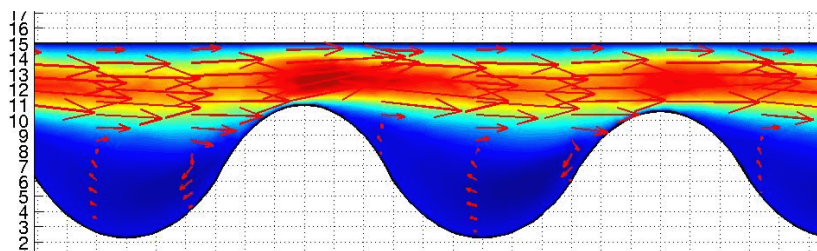
Figure 4 : a) Distribution des fractures à différentes échelles sur le bassin de Hornelen (Norvège) et. b) Cartographie d'un réseau et flux dans ce réseau. d'après Odling, 1997. c) Carte des fractures de la galerie de Stripa (Suède). La zone H est la zone d'où provient l'essentiel du flux et la flèche indique la fracture qui à l'intérieur de la zone fournit 80% du flux. D'après Olsson, 1992.

La porosité d'une roche est liée en premier lieu à sa compaction et donc à la jonction plus ou moins continue entre ses particules minérales. Dans une roche sédimentaire, jusqu'à 30% du volume peut être composé de vides où l'eau peut être stockée et circuler. Dans les roches dites compactes (granites par exemple), les plans de clivage des minéraux et les limites de grains permettent l'existence d'une perméabilité matricielle non négligeable avec une porosité de 1 à 5% ne permettant tout de même qu'un stockage limité d'eau. A cette porosité matricielle vient s'ajouter celle induite par les fissures et fractures liées à l'histoire tectonique ou l'altération de la roche (de Marsily, 1994; Mazurek *et al.*, 2000). Alors que ces fractures peuvent représenter un volume de vide important et accroître considérablement la perméabilité totale de la roche, elles peuvent aussi constituer de véritables barrières au flux global lorsque des recristallisations de minéraux ou des argiles remplissent cet espace (de Marsily, 1994; Caine *et al.*, 1996; Mazurek, 2000). Ce type de roche est souvent modélisé à l'aide de modèles dits à

double porosité de façon à prendre en compte cette dualité de flux matrice / fracture (de Dreuzy, 2000).

L'idée première que l'on peut avoir d'une fracture est une paire de plans parallèles à l'intérieur de laquelle circule l'eau sans échange avec la matrice environnante : un tube dans la roche. Il apparaît au contraire que les parois des fractures sont plutôt rugueuses avec une organisation proche d'une géométrie fractale, créant une hétérogénéité des flux à l'intérieur même de la fracture et des zones d'échanges privilégiées avec la matrice où les flux sont ralentis (Figure 5) (Tsang and Neretnieks, 1998; Berkowitz, 2002; Gouze *et al.*, 2003; Neuman, 2005). La possible diffusion des solutés de la fracture vers la matrice, ou inversement, est mise en évidence par tests de traçage sur des fractures naturelles ou synthétiques et par des études de terrain (Neretnieks, 1980; Polak *et al.*, 2003). Cet échange entre les deux milieux est favorisé par l'existence d'une couche de transition où s'effectue le passage d'une perméabilité forte (fracture vide) à une perméabilité faible (matrice) (ou inversement si la fracture est cimentée) (Figure 6) (Shapiro, 2001; Polak *et al.*, 2003; McQuarrie and Mayer, in press).

La perméabilité des zones fortement altérées peut donc ne pas provenir directement des fractures, potentiellement cimentées par des recristallisations, mais de la forte perméabilité des couches de transition, adjacentes aux parois, où peuvent se concentrer les flux. Ces zones fortement altérées peuvent, de par une surface de contact eau/roche maximisée, jouer un rôle non négligeable dans la chimie des eaux qui y circulent. Une zonation chimique peut même s'y développer (Grisak and Pickens, 1980; Mazurek *et al.*, 1996; Mazurek, 2000; Polak *et al.*, 2003).



*Figure 5 : Simulation des flux dans une fracture rugueuse. Mise en évidence de la chenalisation à l'intérieur de la fracture. La vitesse augmente du bleu vers le rouge. D'après Michel, 2004 communication personnelle.*



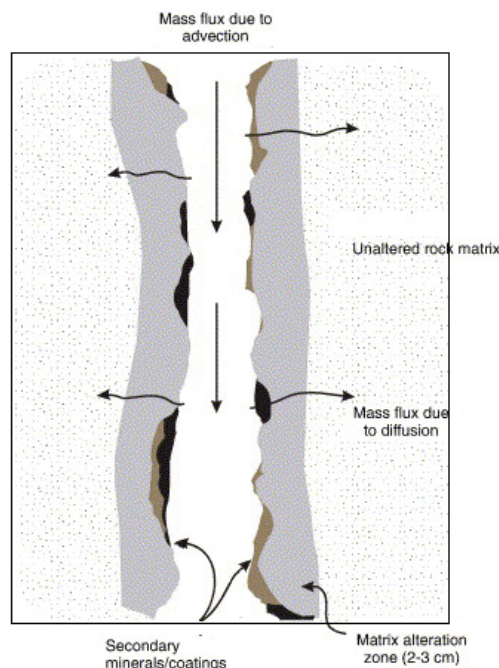


Figure 6 : Schéma simplifié d'une fracture. D'après McQuarrie and Mayer, in press

## 1 – Géochimie

---

La géochimie des eaux de ces milieux fracturés a surtout été étudiée à grande profondeur (supérieure à 150m) dans le cadre des études scientifiques et de recherche menées sur le stockage des déchets nucléaires, la géothermie et les nappes pétrolifères (Edmunds *et al.*, 1985; Fontes *et al.*, 1989; Pauwels *et al.*, 1993; Aquilina *et al.*, 1997; Beaucaire *et al.*, 1999; Stober and Bucher, 1999; Aquilina *et al.*, 2000; Gascoyne, 2004). Ces études mettent en évidence la présence d'eaux fortement minéralisées dont l'origine de la salinité, et plus spécialement des chlorures qui y sont associés, est âprement discutée. Hormis lorsque la circulation d'eau provient d'un milieu sédimentaire de type évaporitique, 4 types d'origines de la salinité sont suspectés suivant les études :

- liée à l'hydrolyse de minéraux tels que la biotite (Edmunds *et al.*, 1985)
- liée à la circulation d'un fluide resté emprisonné dans certains micropores de la roche (Fontes *et al.*, 1989; Gascoyne, 2004)
- liée aux inclusions fluides, résidus du liquide à partir duquel se sont formés les minéraux (Nordstrom *et al.*, 1985)

- liée à l'hydratation des minéraux de la roche conduisant à la concentration d'une eau marine par utilisation des molécules d'eau, indiquant un temps d'interaction eau / roche important (Bucher and Stober, 2000; Kullerud, 2000)

Bien que les études soient nombreuses, le nombre de sites de recherche est relativement faible. La difficulté d'étude de ces milieux et les moyens nécessaires pour en réaliser la caractérisation sont probablement à l'origine du regroupements des études sur quelques sites extrêmement bien équipés (par exemple Stripa, Aspö, Soultz-sur-Forêts...). Malgré ces aspects logistiques, longtemps rédhibitoires, la caractérisation des aquifères plus superficiels (0-100m) des milieux cristallins semble aujourd'hui être un axe de recherche développé dans plusieurs équipes. Ainsi des travaux sont actuellement en cours par exemple en Scandinavie (Banks *et al.*, 1998; Bockgard, 2004), en Suisse (Kilchmann *et al.*, 2004), en Allemagne (Zoellmann *et al.*, 2001) et aux Etats-Unis (Burton *et al.*, 2002; Peters and Blum, 2003) mais aussi dans des milieux plus arides comme l'Afrique où l'approvisionnement en eau est un enjeu primordial (Nkotagu, 1996; Nkotagu, 1996; Rabemanana *et al.*, 2005)<sup>2</sup>. En Bretagne, région de la présente étude, les travaux se sont principalement concentrés sur la zone altérée et les nappes d'altérites associées (source principale de l'alimentation en eau potable de la région) et sur le cycle de l'azote en rapport avec la pollution azotée diffuse à laquelle est sujette la zone (Pauwels *et al.*, 1998; Dia *et al.*, 2000; Pauwels *et al.*, 2000; Pauwels *et al.*, 2001; Molénat *et al.*, 2002; Molénat and Gascuel Odoux, 2002; Martin *et al.*, 2004). Ces études qui identifient les processus biogéochimiques dans les nappes d'altérites mettent aussi, en évidence la nécessité de contraindre l'origine des eaux qui circulent dans les bassins versants et la possible compartimentation chimique des aquifères. L'existence de ressources souterraines profondes mises en évidence ces 15 dernières années, a permis la mise en place de programmes de recherche sur la partie fissurée de ces aquifères dans le but d'en contraindre le fonctionnement hydraulique dans un premier temps (Touchard, 1999; Le Borgne *et al.*, 2004; Durand, 2005). Ces études mettent en avant l'importance de l'hétérogénéité des structures physiques dans les débits et la circulation de l'eau. L'objet du présent travail est de caractériser la géochimie de ces aquifères.

Une difficulté majeure dans l'étude de la géochimie de ces milieux fracturés est la notion de réservoir hydrogéologique. Dans les aquifères à géométrie simple, les réservoirs correspondent souvent à des zones géographiquement bien délimitées où les processus

---

<sup>2</sup> Liste non exhaustive

géochimiques sont clairement identifiés : zones de recharge, zones hydromorphes de bas de versant (interface avec les écosystèmes terrestres et eau de surface), partie captive d'une nappe. Dans les milieux homogènes, le bassin-versant est défini par la topographie et l'ensemble de flux provenant de cette zone, les différents réservoirs pourront être retrouvés. Dans les milieux fracturés, la présence de plis, la diversité des plans de schistosité et des directions et longueurs de fractures peuvent induire une origine de l'eau extérieure au bassin-versant topographique (Winter *et al.*, 2003). Dans ces cas de figure, l'eau peut provenir d'une zone géographiquement éloignée du site étudié (Aquilina *et al.*, 2000; Mazurek, 2000). La chenalisation des fractures et leur connexion plus ou moins aléatoire, rendent difficile la localisation géographique précise du réservoir hydrogéologique : l'ensemble des fractures connectées à celle échantillonnée peuvent être considérées comme le réservoir. En effet, les fractures sont non seulement des zones de transfert de flux, mais aussi des milieux réactifs où la chimie des eaux peut être modifiée. On peut même imaginer que dans le réseau de fractures concerné il y ait plusieurs réservoirs hydrogéologiques qui se succèdent ou s'interceptent. La géométrie du réseau de fractures et les aléas de la connectivité entre ces dernières peuvent permettre l'existence de deux réservoirs spatialement proches et recoupés par le même puits. La caractérisation du réservoir hydrogéologique et plus précisément de sa zone de recharge en milieu fracturé nécessite des études complexes sur la connectivité des fractures et une prospection spatiale à grande échelle.

Il existe une réelle déconnexion entre les études des nappes peu profondes (0-100m) axées sur la compréhension des circulations et la préservation des ressources souterraines, principalement face aux polluants tels que les nitrates ou les métaux et les études en milieu profond, dans le cadre des recherches sur la géothermie ou les déchets nucléaires. Dans ces dernières des eaux superficielles peuvent avoir été analysées dans le cadre du suivi global du site mais rarement interprétées (Bucher and Stober, 2000). Peu de données sont donc disponibles sur l'hydrochimie des aquifères fracturés hétérogènes peu profonds et spécialement dans leur partie profonde (50-100m), et d'une possible interconnexion avec les fluides minéralisés mis en évidence dans la littérature concernant l'étude des fluides de la croûte terrestre.

## 2 – Profil type des aquifères

La présence de ces fissures, fractures et failles conduit à une hétérogénéité importante du milieu. L'évolution géologique conduit néanmoins à distinguer, de la surface vers la profondeur, 3 zones principales (Maréchal *et al.*, 2003; Wyns *et al.*, 2004; Van der Hoven *et al.*, 2005) selon leur type de porosité, leur perméabilité et leur profondeur (Figure 7) :

- la zone altérée sablo argileuse où se développe la nappe d'altérite (saprolites)
- la zone fracturée ou de transition où peut exister une nappe de fissure
- la zone non altérée (roche saine)

La zone altérée sablo-argileuse s'étend généralement sur une épaisseur de quelques dizaines de mètres. La porosité et la perméabilité associée aux altérites sont très variables suivant la nature de la roche mère, le type d'altération et donc la proportion d'argiles. L'altération de la roche mère est le résultat de l'action combinée des conditions climatiques et de la circulation de l'eau dans le milieu. C'est une zone considérée comme capacitive : il s'y développe un aquifère continu mais de faible extension. Proche de la surface cette nappe peut réagir rapidement à un changement des conditions climatiques mais aussi aux apports naturels et /ou anthropiques de surface. Elle est donc naturellement sensible à toute forme de pollution de surface.

Plus en profondeur les premiers stades du processus d'altération et le changement de volume de certains minéraux qui y est associé, conduisent à une fissuration intense des roches sur une 50<sup>aine</sup> de mètres en moyenne. Ces fissures forment souvent un réseau sub-horizontale dans les granites mais sans direction préférentielle dans les roches plissées telles que le schiste. Au niveau hydraulique cette zone possède des capacités de stockage mais aussi de transfert des flux et est souvent celle où apparaissent les premiers débits significatifs. Les zones les plus densément fissurées peuvent être assimilées à un milieu poreux, les concentrations en solutés pouvant être considérées comme identiques dans la fracture et dans la matrice (fortement altérée dans cette zone) (Cook *et al.*, 1996). Cette zone étant située plus en profondeur, les concentrations y sont souvent plus stables et des conditions physico-chimiques favorables à divers processus géochimiques peuvent s'y développer (Kelly, 1997). L'intensité de la fracturation est graduelle dans cette partie de l'aquifère et elle représente une transition entre la zone altérée et la roche saine sous-jacente.

Dans la partie non altérée du socle l'ensemble des échelles de discontinuités du milieu est présent. Ainsi les fissures liées à la schistosité, à l'assemblage des grains ou des cristaux peuvent avoir une influence non négligeable sur les propriétés hydrauliques du milieu mais aussi sur les caractéristiques hydrochimiques. Ces fissures de petite taille mais souvent plus densément réparties (dans la couche de transition d'une fracture d'échelle supérieure par exemple) induisent une surface de contact eau/roche importante. De plus, comme les flux dans ces zones profondes sont considérés comme lents, l'eau peut rester longtemps au contact de cette surface d'interaction et y être chimiquement fortement influencée. La roche dans cette zone profonde est aussi recoupée par des fractures d'origine tectonique. Certaines de ces structures peuvent être en contact direct avec la zone altérée et/ou fissurée et ainsi constituer des zones préférentielles d'écoulement et/ou de stockage d'eau. Ces fractures d'origine tectonique qui peuvent être considérées comme le réservoir principal d'eau de cette zone, sont accompagnées de larges zones densément fissurées jouant très probablement un rôle non négligeable dans la géochimie des eaux.

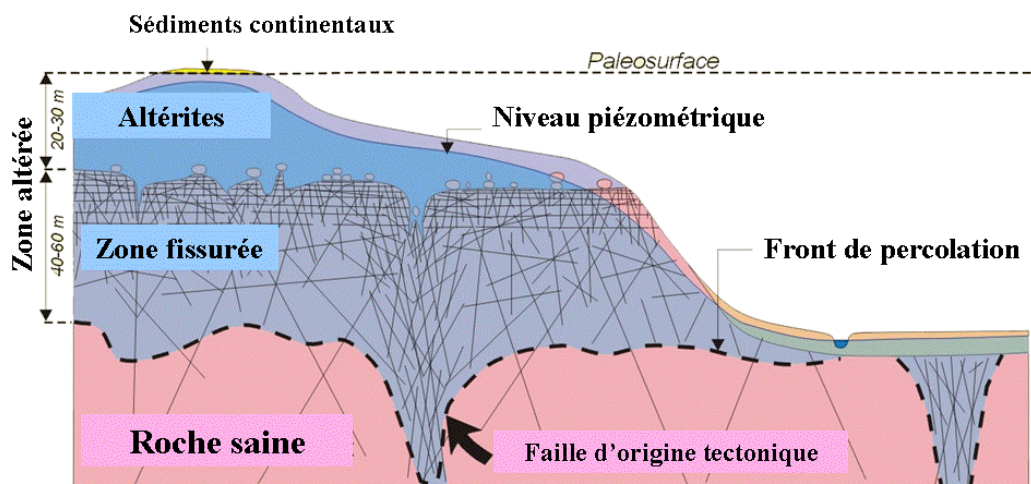


Figure 7 : Schéma simplifié des aquifères sur socle cristallin. D'après Wyns et al., 2004

### 3 – Echantillonnage

Les piézomètres sont des systèmes de prélèvement verticaux, il est donc difficile d'échantillonner les fractures verticales ou subverticales par leur biais. Dans un milieu à forte anisotropie, les informations recueillies dans les piézomètres seront donc plutôt caractéristiques des flux horizontaux ou sub-horizontaux de l'aquifère (Cook *et al.*, 2005). Bien que l'anisotropie d'un milieu puisse conduire à des caractéristiques hydrauliques différentes entre les deux directions préférentielles (Burton *et al.*, 2002), la caractérisation des flux horizontaux dans les aquifères soumis à un pompage paraît suffisante, dans une première approche, car ce sont ces directions de flux qui semblent principalement sollicitées.

Dans les milieux fracturés la difficulté d'échantillonnage provient de la présence de fractures multiples dans un même forage (Figure 8). Dans un puits, les fractures intersectées peuvent toutes être issues du même réservoir hydrogéologique (Figure 8a). Dans ce cas, quelle que soit la profondeur de l'échantillon, la composition de l'eau prélevée sera identique. Au contraire si le réservoir, et a fortiori les propriétés chimiques, des fractures intersectées est différent, l'eau prélevée à une profondeur donnée peut être le résultat d'un mélange entre ces deux compartiments (Figure 8b). La proportion de mélange entre les eaux provenant des différentes fractures de l'échantillon dépendra de la charge hydraulique de chacune (charge pouvant d'ailleurs varier en fonction de la période d'échantillonnage).

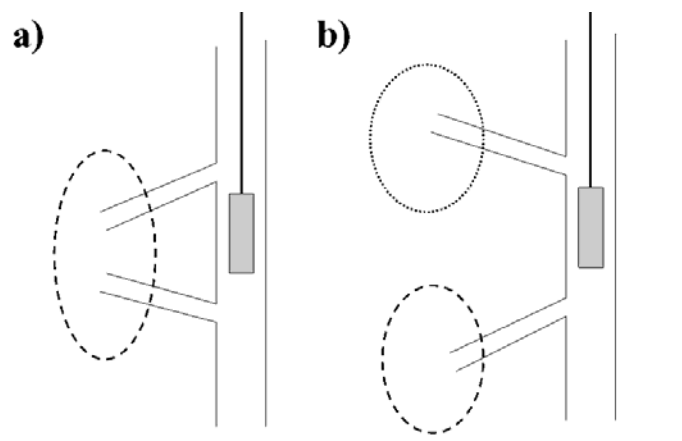


Figure 8 : a) Schéma d'un puits intersectant deux fractures issues d'un même réservoir. b) Schéma d'un puits où deux fractures provenant de réservoirs différents sont intersectées.

Il est possible de limiter les incertitudes de l'échantillonnage liées à la présence de ces fractures multiples par une caractérisation fine de la géométrie du puits. Le nombre de

fractures productrices présentes dans chaque puits peut être déduit du débit au soufflage réalisé lors du forage au marteau fond de trou. Il s'agit de relever à intervalles réguliers le débit dans le puits : l'apparition d'un saut de débit est reliée à l'existence d'une zone fracturée. Ces données permettent d'obtenir une première idée de la structure de l'aquifère au voisinage du puits bien que, souvent, peu d'informations hydrochimiques y soient associées et que les profondeurs indiquées restent approximatives. Une vision plus détaillée des fractures ou zones fracturées, de leur profondeur et leur chimie peut être obtenue à l'aide d'études diagraphiques fines. La Figure 9 présente le résultat d'une diagraphie réalisée sur le puits F28 du site de Ploemeur. Le log diagraphique est la représentation graphique de la mesure en continu de différents paramètres dans un puits à l'aide d'une sonde multiparamètre (ici une sonde Idronaut<sup>®</sup>). Les paramètres déterminés dans cet exemple sont : la conductivité, la température, le pH, l'oxygène dissous, l'Eh et la pression (convertie en profondeur). Ces mesures permettant la caractérisation physico-chimique des eaux peuvent être couplées à des mesures hydrogéologiques telles que le débit (micro-moulinet) ou l'émission gamma des roches qui permet de distinguer différentes natures de roches.

La compartimentation chimique du puits F28 a été étudiée dans deux situations distinctes : absence de pompage aux alentours du puits (hormis le pompage principal continu) (noté sp sur la figure pour « sans pompage ») et pompage dans un puits adjacent directement relié à F28 par une fracture commune (noté ap sur la figure pour « avec pompage »). En conditions ambiantes (sans pompage autre que le pompage principal) ce sont les fractures les plus profondes qui semblent contrôler la chimie de l'eau échantillonnée quelque que soit la profondeur. Les fractures plus superficielles (30 et 60m) s'individualisent lorsque les flux sont forcés par l'existence d'un pompage à proximité. Ainsi à profondeur identique mais en conditions de pompage différentes, l'eau échantillonnée peut présenter une chimie très variable.

Le puits F28, exemple présenté ici, est le cas le plus complexe du site de Ploemeur, la majorité des autres puits échantillonnés présentent des caractéristiques chimiques identiques avec et sans pompage. Une étude diagraphique préliminaire permet de mieux contraindre la représentativité des échantillons prélevés par la suite. La réalisation de ces logs diagraphiques avant chaque prise d'échantillon serait idéale mais difficile à mettre en œuvre pour un suivi à grande échelle et fréquent. Par contre, la connaissance des gammes de conductivité associées

à chaque type de situations issues d'une première caractérisation complète du site permet, de manière simple, de contrôler la représentativité de l'échantillon prélevé.

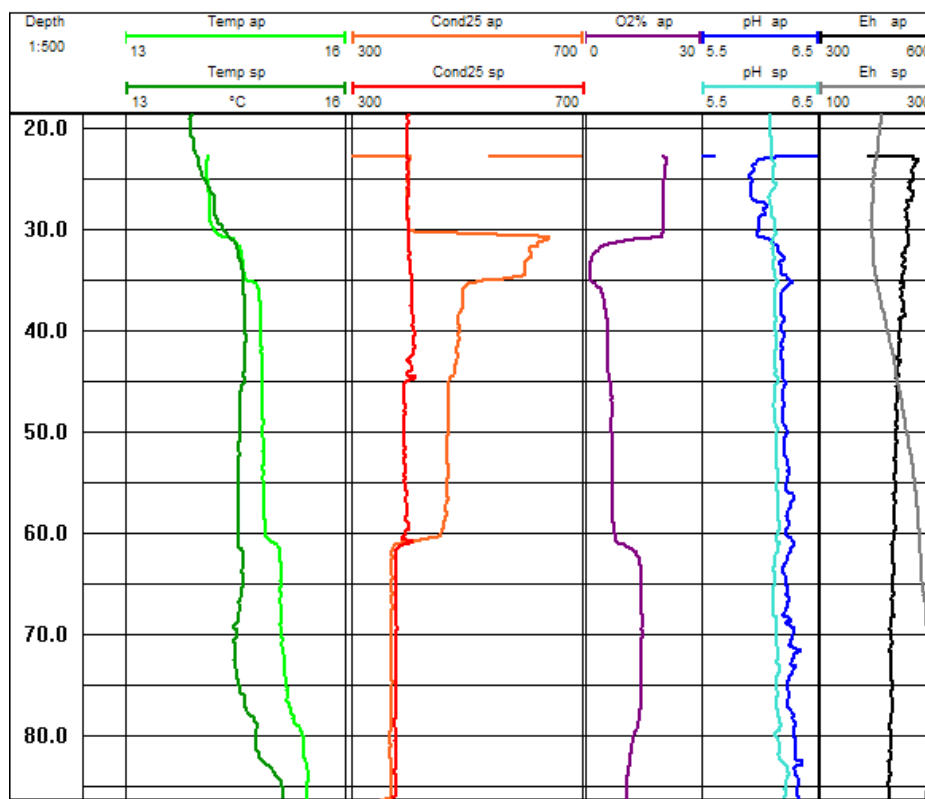


Figure 9 : Résultats de la diagraphie chimique réalisée sur le puits F28 (Ploemeur). L'indice *sp* représente les données sans pompage, *ap* celles avec pompage.

La réalisation de ces diagraphies a aussi permis de mettre en évidence la possible influence de l'utilisation d'une pompe pour le prélèvement. Dans l'exemple de F28 le pompage permet d'individualiser des fractures auparavant masquées et favorise leur échantillonnage mais l'atteinte de l'état d'équilibre peut nécessiter une durée de pompage assez longue et il est difficile de vérifier l'atteinte de l'état d'équilibre sans diagraphies intermédiaires. Lors de la réalisation d'une purge (pompage à fort débit visant à renouveler l'eau du puits, recommandée dans les études hydrogéologiques en milieu poreux homogène) certains niveaux peuvent être plus sollicités que d'autres (de par leurs perméabilités différentielles) et ainsi provoquer un mélange dont les caractéristiques ne pourront pas être facilement établies. **C'est pourquoi il a été choisi, dans cette étude, de ne pas réaliser de purge préalable et de prélever sans pompage à l'aide d'un système de type « bouteille Niskin » utilisé en océanographie : tube ouvert aux deux extrémités descendu à la profondeur désirée et fermé par envoi**



**d'un messenger (poids) avant la remontée (préleveur de la société ISMA<sup>®</sup> description  
Partie II -Chapitre II -1.2).**

## **4 – Analyses chimiques**

---

Les paramètres physico-chimiques ont été mesurés directement sur le terrain à l'aide de sondes portatives. L'eau a filtrée à 0,2µm puis stockée dans des flacons en polypropylène rincés à l'acide puis à l'eau ultrapure (milliQ - 18MΩ) et acidifiés pour l'analyse des cations et traces. Les anions ont été analysés en chromatographie ionique (Dionex DX 100), les cations et traces en ICP-MS (HP 4500 - Bouhnik-Le Coz *et al.*, 2001) et le carbone organique dissous (COT) à l'aide d'un analyseur de carbone (Shimadzu 5050 A - Petitjean *et al.*, 2004) au laboratoire Géosciences Rennes. Les isotopes des sulfates ont été analysés au laboratoire d'analyse du BRGM.

Les détails sur les méthodes d'analyses utilisés spécifiquement pour chaque site pourront être trouvés dans la partie « matériel et méthode » de l'article associé au site (Partie I -Chapitre III).

## Chapitre II – Processus redox en milieu fracturé : influence sur les concentrations en nitrates

Le but principal des études hydrogéochimiques est de comprendre les processus et leur influence respective sur la composition chimique de l'eau. Cette composition est gouvernée par trois processus principaux (Figure 10) :

- les processus érosifs : dissolution de la roche mère et échange avec les phases argileuses
- les apports de surface : précipitations, dépôts secs et fertilisation
- les processus microbiens : fortement dépendant des deux autres processus (apports de surface et érosion) mais aussi facteur de contrôle de ces derniers. Ces processus sont eux-mêmes gouvernés par les mécanismes évolutifs et génétiques qui contrôlent l'apparition ou l'évolution des communautés et des fonctions métaboliques bactériennes

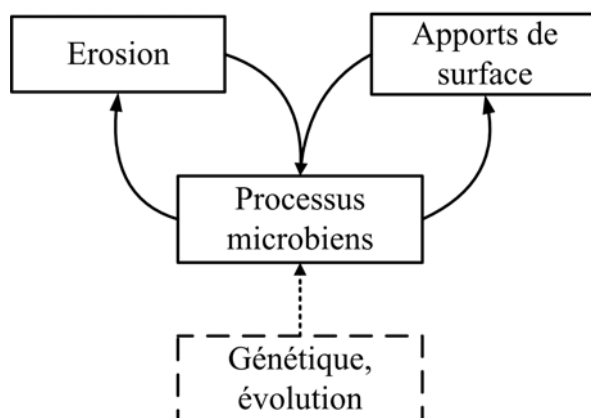


Figure 10 : Schéma des différentes interactions à l'origine de la composition chimique d'une eau.

Les processus microbiens occupent une position centrale dans l'acquisition et l'évolution de la chimie des eaux. Alors que dans les écosystèmes de surface (tourbières, sols, ...) leur présence et leur diversité sont admises, à plus grande profondeur et a fortiori dans les milieux

cristallins (pauvres en matière organique) la découverte de leur présence est plus récente (Chapelle, 2001).

### 1 – Microbiologie en milieu fracturé

---

L'étude de la biodiversité microbienne dans les nappes souterraines commence au début des années 80 dans le cadre des recherches sur l'évolution par dégradation microbienne des contaminations en hydrocarbures dans les aquifères peu profonds mais riches en carbone (nécessaire au développement de certaines pollutions bactériennes) (Wilson *et al.*, 1983) ou de l'origine d'excès de CO<sub>2</sub> dans les milieux souterrains profonds réputés oligotrophes (pauvres en nutriments) (Plummer *et al.*, 1983; Chapelle *et al.*, 1987; Krumholtz, 2000). Par exemple sur le site granitique à grande profondeur de Stripa (Norvège), des concentrations de l'ordre de 10<sup>3</sup> à 10<sup>6</sup> cellules bactériennes par millilitre ont été comptabilisées dans les eaux du site (Pedersen, 1997). Bien que quelques espèces eucaryotes (avec un vrai noyau où se situe l'ADN) comme des algues, des champignons ou des levures puissent être trouvées dans le milieu souterrain profond, le nombre d'individu est souvent faible et elles sont donc rarement étudiées (Chapelle, 2001). Il est désormais communément admis que les bactéries sont des espèces ubiquistes et capables de vivre et de survivre dans des environnements divers y compris dans des milieux aussi austères que la croûte terrestre (Frederikson and Onsott, 1996; Bekins, 2000). Dans les études en milieu cristallin, quelques genres de bactéries communes telles que *Pseudomonas sp.* ou *Shewanella sp.* ont été trouvées mais les analyses moléculaires mettent surtout en évidence l'existence d'un certain nombre d'espèces inconnues à ce jour (Pedersen, 1997). La découverte de ces nouvelles communautés bactériennes met souvent en évidence l'existence de mécanismes métaboliques non soupçonnés à ce jour (Krumholtz, 2000). La majorité des espèces bactériennes vivant dans des milieux pauvres en matière organique sont autotrophes et utilisent les minéraux (sulfures, carbonates,...) comme source d'énergie, il a été mis en évidence dans des communautés bactériennes endémiques (spécifique au lieu étudié, ici Stripa) une utilisation de l'hydrogène produit dans ces milieux cristallins (hydrolyse radioactive de l'eau et réaction d'altération des minéraux) pour leur fonctionnement métabolique (Pedersen, 1997; Pedersen, 1999).

## 1.1 – Particularité du monde bactérien

Les bactéries sont des organismes unicellulaires de structure relativement simple comparativement aux cellules eucaryotes des animaux et des plantes. Un brin unique d'ADN circulaire noyé dans un cytoplasme ceint par une membrane plus ou moins épaisse suivant les espèces constitue la base de leur structure (Figure 11). Contrairement au règne animal et végétal, les bactéries ne présentent pas de forte variabilité physique, il n'est pas possible de distinguer les espèces par leur morphologie. Les bactéries sont plutôt généralement classées selon leur métabolisme c'est-à-dire la source d'énergie qu'elles utilisent :

- les hétérotrophes qui utilisent le carbone organique
- les autotrophes qui ne nécessitent pas de source de carbone organique. On y distingue :
  - les phototrophes qui utilisent l'énergie lumineuse pour fixer le  $\text{CO}_2$
  - les lithotrophes ou chimiotrophes qui utilisent les autres minéraux

Il existe aussi des bactéries dites mixotrophes qui peuvent alterner entre l'hétérotrophie et l'autotrophie suivant les conditions environnementales (Nealson and Stahl, 1997; Chapelle, 2001). Cette plasticité métabolique est une des particularités du monde bactérien, elle est liée à la possibilité qu'ont les bactéries d'utiliser plusieurs accepteurs d'électrons dans leur chaîne respiratoire (chez les eucaryotes seul l'oxygène joue le rôle d'accepteur terminal d'électrons). La possibilité d'utiliser un accepteur d'électrons particulier (les nitrates par exemple) est induite par la présence de plasmides<sup>3</sup> spécifiques du métabolisme de cette molécule. Ces informations génétiques, nécessaires au développement d'un nouveau métabolisme et à la survie de la bactérie peuvent être échangées d'une bactérie à une autre<sup>4</sup> : c'est le transfert horizontal de gènes (Stahl and Tiedje, 2002).

C'est cette plasticité métabolique qui permet la présence des bactéries dans des environnements extrêmes, leur grande faculté d'adaptation au changement du milieu et leur caractère ubiquiste.

---

<sup>3</sup> petits brins d'ADN codant pour des protéines impliquées dans le métabolisme

<sup>4</sup> c'est d'ailleurs ce phénomène qui est, en partie, à l'origine des résistances bactériennes observées en milieux hospitalier

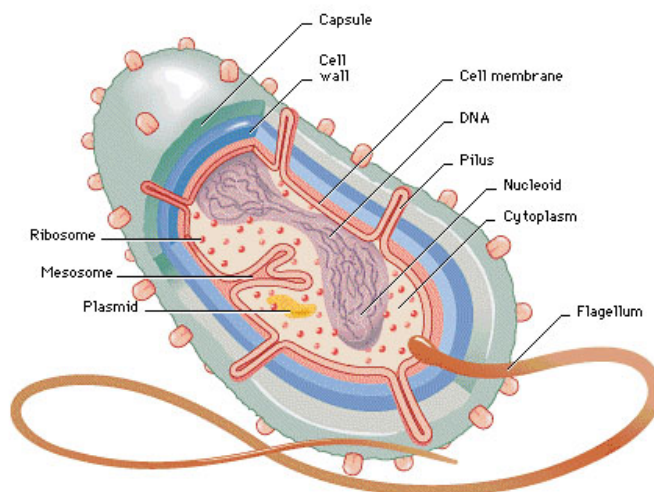


Figure 11 : Schéma d'une bactérie (d'après Abhyankar, 2005)

Dans les aquifères les bactéries vivent principalement à proximité des minéraux créant des biofilms bactériens à leur surface mais des organismes libres peuvent aussi être trouvés dans l'eau (Figure 12) (Harvey and Barber, 1992; Little *et al.*, 1997). Les biofilms sont des agrégats de cellules mortes et vivantes qui peuvent aller jusqu'à un mètre d'épaisseur pour des organismes ne mesurant que 1 à 2  $\mu\text{m}$  (Fagel, 2005). Dans le sol ou les aquifères, les bactéries ne colonisent pas uniquement les milieux très altérés où la fraction granulométrique est fine, elles peuvent aussi être présentes sur des blocs de dimensions plus importantes. Les communautés bactériennes peuvent d'ailleurs différer entre cette fraction fine altérée et la partie plus grossière des sédiments (Certini *et al.*, 2004). La présence de ce biofilm bactérien peut modifier les conditions chimiques et oxydo-réductrices de la surface du minéral et maintenir des conditions complètement différentes de la zone environnante en ce qui concerne le pH, l'oxygène dissous et d'autres espèces dissoutes organiques ou inorganiques avec même possibilité d'y observer une véritable zonation (Figure 13) (Fagel, 2005). Ceci permet à des réactions qui n'auraient pu avoir lieu de trouver à proximité du biofilm les conditions nécessaires à leur initialisation. C'est pourquoi les zones où se développent ces regroupements de bactéries sont souvent le point de départ de la corrosion des minéraux ou au contraire de la précipitation de nouveaux cristaux (Little *et al.*, 1997; Bennet *et al.*, 2000; Schramm, 2003).

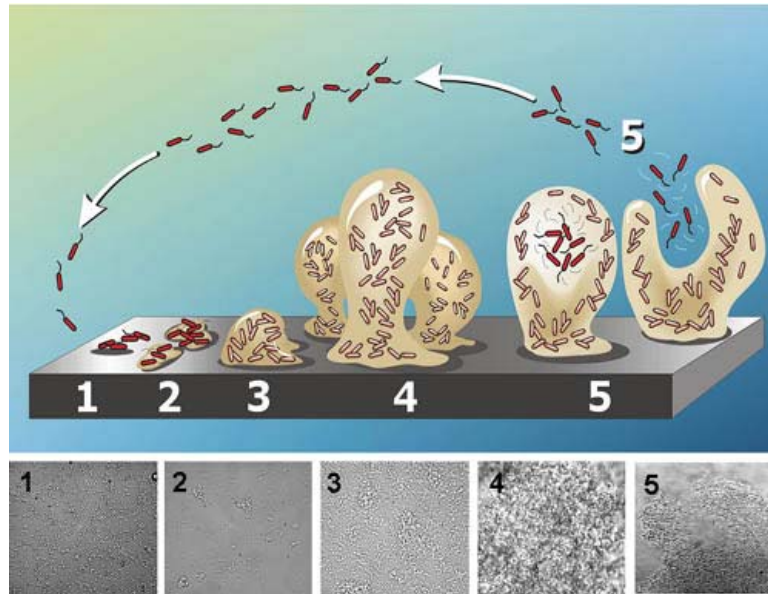


Figure 12 : Schéma et photos d'un biofilm bactérien de *P. aeruginosa*. D'après Dirk and Davies, 2005

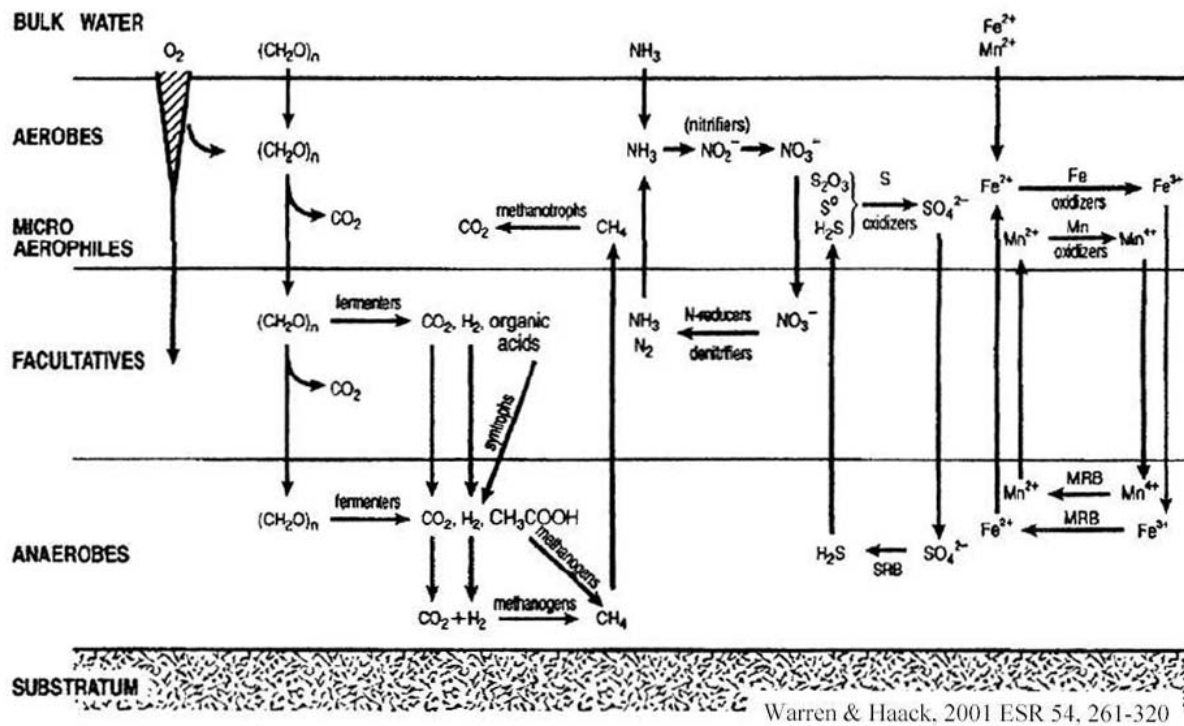


Figure 13 : Schéma d'un biofilm bactérien et de la zonation qui peut s'y développer. In Fagel, 2005

### 1.2 – Méthodes d'étude

La méthode classique d'étude des bactéries consiste à réaliser des mises en culture. L'échantillon d'eau ou de roche à étudier (dilué, broyé si nécessaire) est mélangé ou épandu sur un milieu de culture solide ou liquide, où la population bactérienne va pouvoir croître. Ainsi la présence d'une bactérie unique sur ce milieu va permettre par division cellulaire (reproduction asexuée) la constitution d'un amas de bactéries toutes identiques à la bactérie originelle : ces amas sont donc appelés des clones. Si seules certaines espèces doivent être étudiées le milieu pourra être adapté de façon à ne permettre la croissance que de certaines espèces bactériennes (isolement) en ajustant la composition des milieux de culture (absence de glucose par exemple pour favoriser uniquement les espèces qui ne sont pas inféodées à la présence de cette molécule). Une fois l'incubation réalisée (3 à 8 semaines) il est possible d'identifier les bactéries, après prélèvement dans les clones, par leur physiologie (résistante ou pas à certains antibiotiques par exemple), par analyse chimique de certains de leurs composants cellulaires ou par étude de leur ADN. Il existe même des kits commerciaux permettant directement cette identification des bactéries sur leurs caractères physiologiques (Biolog, API-Tests) (Barns and Nierzwicki-Bauer, 1997).

La mise en évidence de l'existence de bactéries potentiellement viables in situ, mais non revivifiables et cultivables en laboratoire, a nécessité la mise en place de techniques qui ne sont pas basées uniquement sur la mise en culture (Barns and Nierzwicki-Bauer, 1997). En effet, on estime à uniquement 0,001 à 15% la proportion de bactéries pouvant être mise en culture (Alexander, 1977; Amman, 1995; Pedersen, 1997). Des techniques moléculaires permettant l'identification des bactéries sans mise en culture directe sont donc aujourd'hui privilégiées.

La méthode moléculaire la plus courante et la plus connue est la PCR : Polymerization Chain Reactor utilisée pour le séquençage de gènes (Saiki *et al.*, 1988). Cette méthode permet d'isoler une partie d'ADN particulière (gènes codant pour l'ARN ribosomique<sup>5</sup> dans le cas des études en microbiologie) et l'amplifier à partir d'une solution d'ADN extraite des cellules. L'ADN peut ensuite être séquencé directement, il peut aussi être inséré dans des plasmides d'*E. coli*. Ces bactéries sont ensuite mises en cultures, la présence du gène dans le plasmide va provoquer la production de la molécule pour lequel il code (ARN 16S dans ce cas). Produit

---

<sup>5</sup> Ribosome : organelle cellulaire permettant la traduction de l'ARN (issu de l'ADN) en protéines

en grande quantité cette molécule pourra ensuite être analysée par séquençage ou technique de migration sur gel d'électrophorèse.

D'autres méthodes sont basées sur le marquage isotopique ou fluorescent d'une partie d'ADN particulière, sur l'observation directe en microscopie électronique ou sur la forte variabilité des lipides de la membrane cellulaire (Barns and Nierzwicki-Bauer, 1997).

La caractérisation des populations bactériennes impliquées dans les processus biogéochimiques du cycle de l'azote et de leur diversité est actuellement un sujet de recherche dans les aquifères pollués (Röling *et al.*, 2001) mais aussi dans les aquifères fracturés hétérogènes comme celui de Kerbernez (29) où de nouvelles méthodes d'identification (méta-proteomic) sont mises en œuvre sur des échantillons d'ADN prélevés sur le terrain (Bougon, N, thèse en cours).

### **1.3 – Métabolisme des bactéries et processus redox**

Le terme métabolisme regroupe l'ensemble complexe des réactions énergétiques permettant à la cellule de vivre. On distingue le catabolisme à l'origine de la destruction de molécules pour la production d'énergie et l'anabolisme qui, au contraire consomme l'énergie pour la construction de molécules organiques. Dans tout organisme vivant, l'énergie est stockée sous la forme de molécules d'ATP (adénosine- tri - phosphate) qui, par perte d'un groupement phosphate, libère de l'énergie utilisable par une autre réaction. La production de ces molécules d'ATP et, donc, le stockage d'énergie, est contrôlée par une chaîne de molécules de transport d'électrons, souvent transmembranaires, qui réalisent une succession de réactions d'oxydo-réduction : dans ce type de réaction chimique, les électrons sont transférés d'un donneur d'électrons vers un accepteur (Figure 14). C'est à ce niveau de leur métabolisme que les bactéries influent le plus sur leur environnement. En effet, elles vont chercher ces donneurs et accepteurs d'électrons dans le milieu pour alimenter leur chaîne de transfert d'électrons (Figure 15). Elles sont capables d'absorber certains éléments comme les sulfates et la matière organique, les réactions peuvent donc avoir lieu dans ce cas à l'intérieur du cytoplasme de la cellule bactérienne. Si les composés sont de taille trop importante ou ne



peuvent passer la barrière que constitue la membrane ils peuvent tout de même être utilisés par le biais d'enzymes<sup>6</sup> membranaires voire extra-cellulaires.

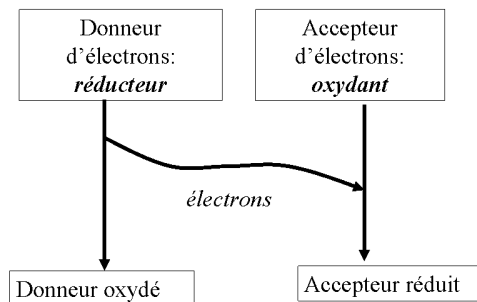


Figure 14 : Rappel de vocabulaire sur les oxydo-réductions

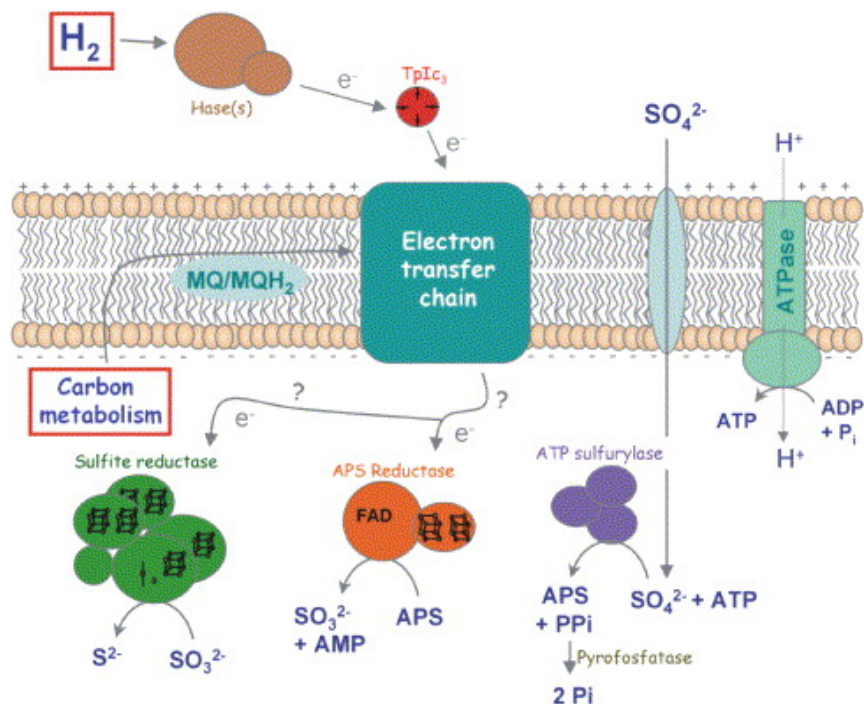


Figure 15 : Représentation schématique de la respiration sulfatée chez *Desulfovibrio* (d'après Matias et al., 2005)

<sup>6</sup> Protéines possédant un site actif permettant de transformer le substrat dont elles sont spécifiques : oxydoreductases pour les transferts d'électrons, ligases pour la création de liaisons entre molécules, hydrolases ...

## 2 – Séquence des réactions redox dans les eaux souterraines naturelles

Les bactéries pour produire de l'énergie et entretenir leur métabolisme catalysent les changements d'état d'oxydation de différentes espèces chimiques qui peuvent fortement influencer sur la composition chimique des eaux souterraines. Les bactéries ont ainsi un impact fort sur les cycles de O, C, N, S, Fe et Mn en accélérant un grand nombre de réactions ayant lieu dans le milieu naturel (Figure 16) (Chapelle, 2001; Weber *et al.*, 2001; Lin *et al.*, 2003; Reyes-Avila *et al.*, 2004). L'étude de la répartition et de l'évolution des concentrations de ces éléments permet donc non seulement de contraindre les conditions redox du milieu, mais aussi de caractériser la population bactérienne présente. Cette relation entre la composition géochimique des eaux souterraines et la présence des communautés bactériennes est maintenant clairement établie (Bekins, 2000; Bennet *et al.*, 2000). Ainsi, bien qu'il existe des analyses directes des populations et de la diversité microbienne, il est possible au travers d'études géochimiques de mettre en évidence leur présence et surtout leur activité (Thorstenson *et al.*, 1979; Chapelle, 2001).

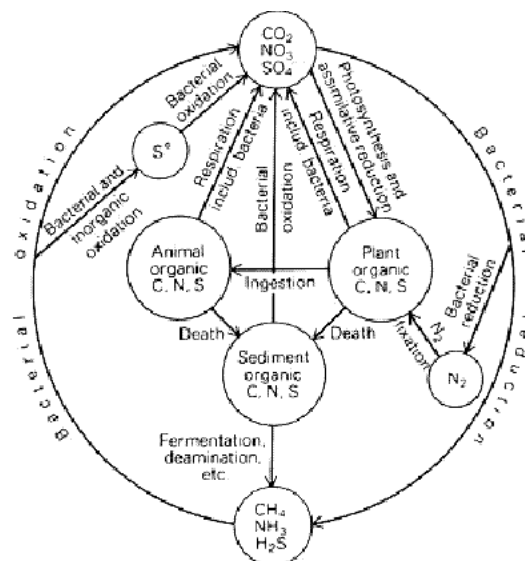


Figure 16 : Implications des bactéries sur les cycles des espèces redox principales (O, N, C, S).  
D'après Berner, 1980 in Fagel, 2005

Les réactions d'oxydo-réductions ne peuvent avoir lieu que dans un ordre fixé par l'énergie libre ( $\Delta G_0$ ) fournie par la réaction : selon les principes de la thermodynamique les réactions les plus exergoniques (produisant le plus d'énergie) sont favorisées dans le milieu. Par

exemple dans l'eau de mer les sulfates (oxydant moyen) présents pourtant en grande quantité ne sont réduits que lorsque aucun autre oxydant n'est disponible (par exemple absence d'oxygène ou de nitrate). Dans les milieux naturels et les eaux souterraines le réducteur le plus fort et présent en plus grande quantité est la matière organique. Il existe donc une séquence de réduction de la matière organique avec une succession de réactions d'oxydation allant de la plus exergonique à la moins énergétique appelée séquence diagénétique ou séquence redox, qui définit l'ordre de consommation des oxydants potentiels (Figure 17) :  $O_2$ ,  $NO_3$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $SO_4$  et la matière organique elle-même. Dans les eaux souterraines l'existence de cette séquence de réactions d'oxydo-réduction conduit à la formation de zones distinctes où la composition chimique et le potentiel redox sont significativement différents d'une zone à l'autre (Lovley *et al.*, 1994).

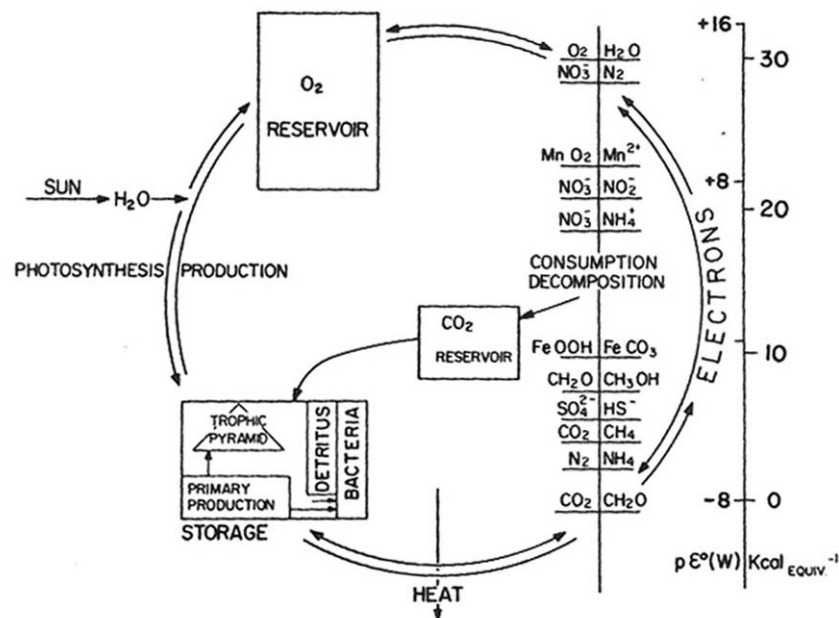
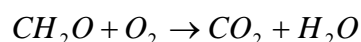


Figure 17 : Cycle biogéochimique : pour oxyder la matière organique qui sert ensuite à la construction des organismes, il faut un oxydant. L'échelle de droite représente l'énergie libérée par la réaction entre la matière organique et l'oxydant étudié. d'après Stumm and Morgan, 1996

## 2.1 – Les réactions

Classiquement la séquence redox est définie comme la succession de 5 réactions :

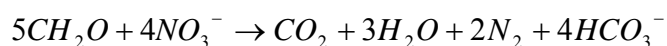
- la respiration ( $O_2$ ) (-502 kJ/mol)



*Équation 1*

Réaction commune à tout le règne vivant. Toutes les formes de matière organique ne sont pas identiques face à l'oxydation ainsi la matière organique sous la forme « charbon » est considérée comme peu réactive. Dans les milieux riches en matière organique (tourbières) tout l'oxygène peut être consommé en quelques centimètres alors que dans des milieux plus minéraux (milieux cristallins) de l'oxygène peut être trouvé à grande profondeur.

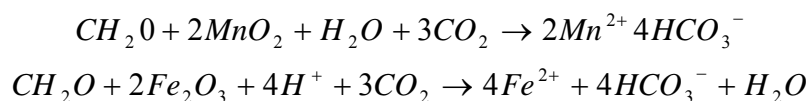
- la dénitrification ( $NO_3^-$ ) (-448 kJ/mol)



*Équation 2*

La dénitrification a lieu dès que la concentration en oxygène est assez basse pour permettre la création de microsites où la molécule est absente. Un grand nombre de bactéries sont capables de réaliser la dénitrification et leur diversité n'est pas encore établie.

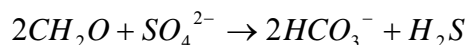
- La réduction du fer et du manganèse (Fe, Mn) (-205 et -349 kJ/mol)



*Équation 3*

Ces éléments chimiques sont oxydés lors des stades précédents de la séquence (oxydation biologique pour Mn, chimique pour Fe). Leur réduction est purement chimique dans le cas du manganèse et biologiquement catalysée par *Schewanella putrefaciens* pour le fer.

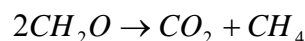
- La réduction des sulfates (SO<sub>4</sub>) (-77 kJ/mol)



Équation 4

C'est la réduction dissimilatrice des sulfates (à opposer à l'assimilation des sulfates), elle conduit à la précipitation de sulfures lorsque l'H<sub>2</sub>S se combine avec des métaux. Cette réaction est purement biologique et catalysée par les bactéries sulfato-réductrices telles que *Desulfovibrio sp.* et *Desulfobacter sp.* Plutôt rare dans les eaux douces car les concentrations en sulfates sont relativement faibles dans la plupart des milieux.

- La méthanogénèse (CO<sub>2</sub>) (-58 kJ/mol)



Équation 5

Catalysé par des bactéries telles que *Methanobacter sp.* et *Methanococcus sp.* c'est une réaction complexe qui n'a lieu que dans des milieux extrêmement réducteurs.

La majorité de ces réactions chimiques est catalysée par des bactéries, cette séquence a donc lieu en parallèle d'une succession de communautés bactériennes : hétérotrophes aérobies, dénitrifiantes, sulfato-réductrices et méthanogènes.

Dans un contexte théorique l'évolution relative des concentrations des éléments dans le temps, ou l'espace, est donc définie par l'ensemble des réactions de cette séquence (Figure 18). La succession des réactions géochimiques d'oxydation de la matière organique est plus qu'une simple théorie basée sur la thermodynamique, elle a été à plusieurs reprises mise clairement en évidence dans les milieux souterrains (Champ *et al.*, 1979; Berner, 1981; Chapelle *et al.*, 1995; Stumm and Morgan, 1996). Ces différentes réactions entraînent des variations de concentrations drastiques pour certains éléments et entraînent un changement important des caractéristiques physico-chimiques du milieu. L'impact des contaminations locales, par les hydrocarbures ou les nitrates par exemple, sur les conditions oxydo-réductrices des eaux souterraines est un enjeu des recherches actuelles (Postma *et al.*, 1991; Bennet *et al.*, 2000; Goody *et al.*, 2002; Puckett and Cowdery, 2002; Massmann *et al.*, 2004; Ryu *et al.*, 2004. L'apparition sur ces sites de conditions physico-chimiques « anormales » peut favoriser l'apparition de processus de dénitrification (plutôt bénéfiques pour le milieu

naturel) mais aussi la solubilisation de métaux lourds ou la formation d' $\text{H}_2\text{S}$  acidifiant le milieu.

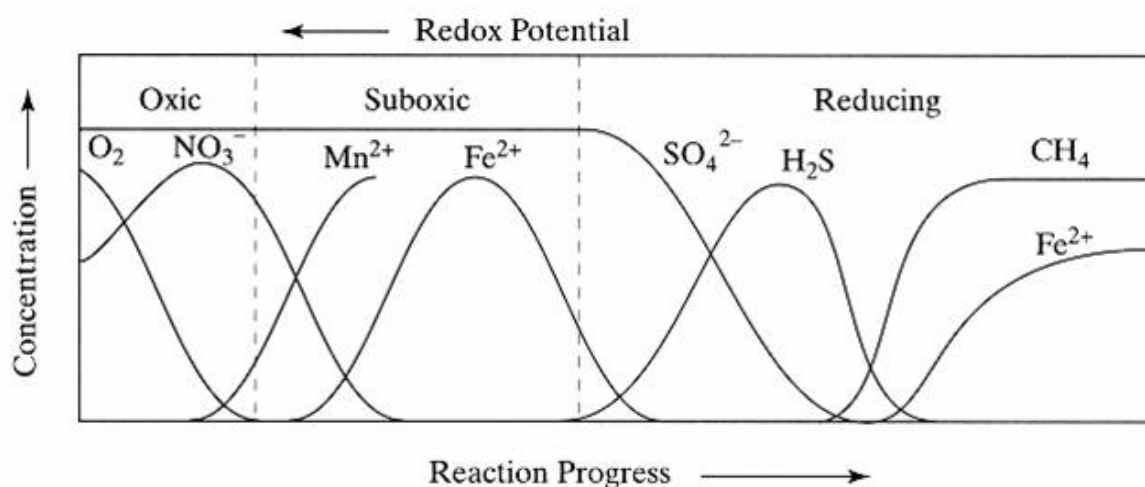


Figure 18 : Evolution des concentrations des différents ions impliqués dans la séquence de réduction de la matière organique

Le processus d'oxydo-réduction de la matière organique et la séquence qui en découle, bien que d'importance majeure, n'explique pas toujours à lui-seul, la géochimie des eaux étudiées. Dans le milieu naturel d'autres composés peuvent être oxydés : les sulfures, le manganèse... Les cinétiques chimiques d'équilibre eau/minéral, la stabilité des molécules organiques et des métaux lourds suivant le pH par exemple sont aussi à l'origine de la composition chimique des eaux. Il convient donc, si un doute existe, de ne pas se limiter aux processus d'oxydo-réduction et de rechercher au niveau des cycles biogéochimiques des éléments concernés si d'autres réactions ne peuvent interagir avec les espèces chimiques liées à l'oxydation de la matière organique.

## 2.2 – La dénitrification

Dans l'ensemble des réactions présentées précédemment, une fait actuellement l'objet d'études plus poussées : la dénitrification. En effet dans le contexte global de la pollution azotée des cours d'eau en milieu agricole et ses conséquences (problème de potabilité, marées vertes) la caractérisation des réactions chimiques et/ou biologiques permettant d'aboutir à une meilleure gestion de la concentration en nitrates est un enjeu de premier ordre.

Les réactions principales du cycle de l'azote dans le milieu naturel et en particulier dans les sols agricoles sont actuellement bien contraintes (Figure 19 –Paul and Clark, 1989). Dans ce cycle global normalement naturellement régulé, les apports par le biais des fertilisants provoquent une augmentation de l'importance du pool nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) (engrais chimiques) ou de celui de l'azote ammoniacal ( $\text{NH}_3$ ) (fertilisations organiques). L'azote ammoniacal  $\text{NH}_3$  n'est pas une forme très stable en présence d'oxygène et il est rapidement oxydé en nitrate  $\text{NO}_3^-$  (Paul and Clark, 1989). L'assimilation par les cultures en pleine croissance devrait compenser ce déséquilibre induit par les apports anthropiques azotés, or il arrive, fréquemment, que ces apports soient supérieurs à la demande des cultures ou que le lessivage ait lieu plus rapidement que prévu (pluie juste après épandage). Un pool d'azote excédentaire potentiellement lessivable vers les nappes souterraines est souvent présent dans les sols agricoles. Les différentes possibilités de réduction des teneurs en nitrates dans le milieu sont donc actuellement étudiées au travers de la connaissance de cycle de l'azote de façon à gérer au mieux les ressources d'eau potable naturelle par la protection, la favorisation ou la création de zones actives de dénitrification.

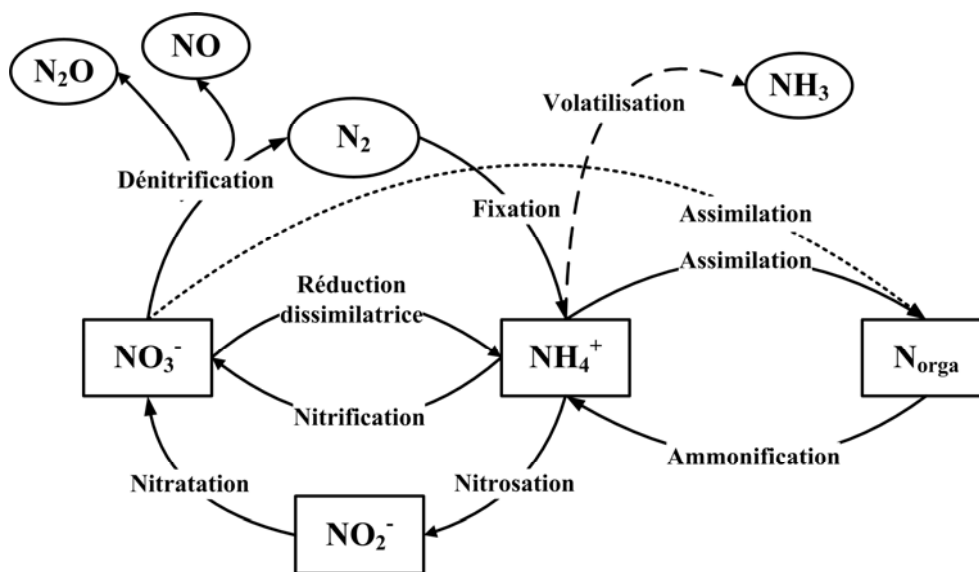


Figure 19 : Cycle simplifié de l'azote. En ovale les formes gazeuses, dans les carrés les formes dissoutes ou solide ( $\text{N}_{\text{orga}}$ ).

L'ensemble des réactions et processus permettant une diminution de la concentration en nitrates dans le milieu (à l'exception de la dilution physique par une masse d'eau sans nitrate) est souvent regroupé sous le terme générique de dénitrification au sens large. La dénitrification sensus stricto correspond à la réduction chimique des nitrates conduisant à la

sortie de l'azote du système sous forme gazeuse. Mais divers processus biogéochimiques peuvent amener une diminution de la concentration en nitrates comme la réduction chimique ou la respiration azotée réalisée par certaines bactéries. Suivant le type de réaction, le donneur d'électrons, le type de transfert d'énergie et la forme finale de l'azote, plusieurs types de réduction et de dénitrification peuvent être définies (Figure 20) (Cole, 1988; Paul and Clark, 1989; Moreno-Vivian and Ferguson, 1998).

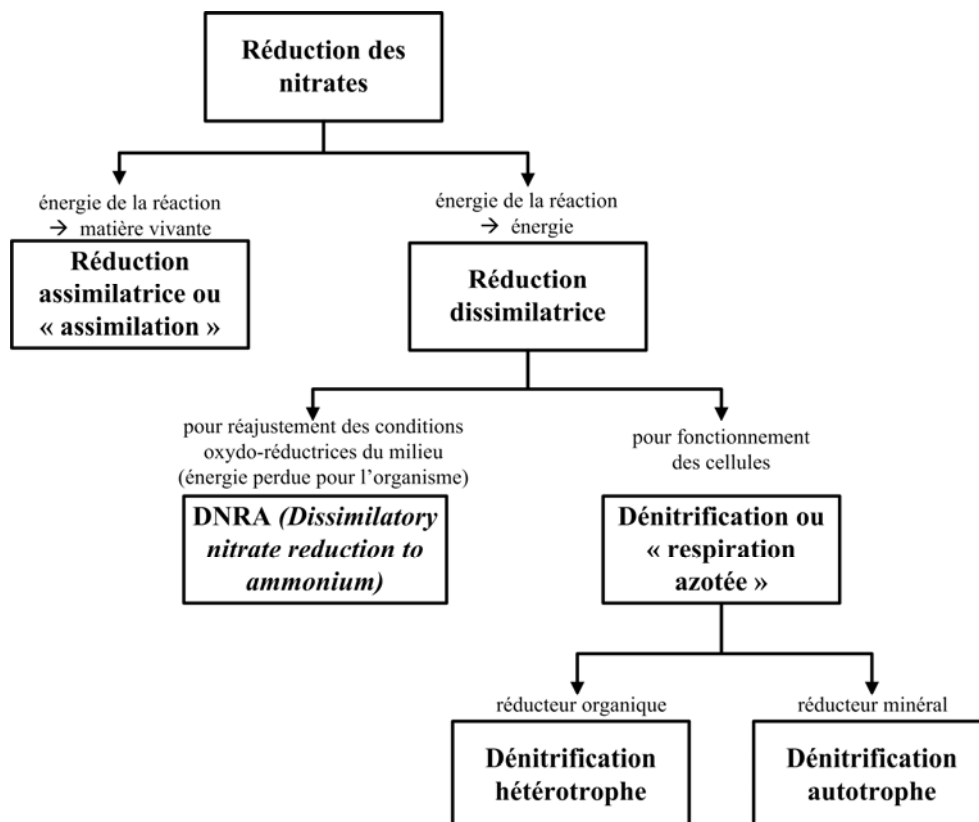


Figure 20 : Schéma synthétique de l'ensemble des types de réductions des nitrates dans le milieu naturel

### 2.2.1 – La réduction assimilatrice ou « assimilation ».

Il s'agit du simple mécanisme d'ingestion ou d'absorption par les plantes, les champignons, les cyanobactéries ou les bactéries des nitrates pour la production d'azote organique (protéines) et donc leur croissance (appelé aussi processus d'immobilisation). L'énergie produite est donc convertie en matière organique. Nécessitant souvent une transformation préliminaire en ammonium pour faciliter son absorption (Sprent, 1987; Tiedje, 1988), ce processus n'est pas la voie majoritaire de la réduction des concentrations en nitrates dans le milieu (Seitzinger *et al.*, 1993; Lefebvre, 2003). Dans ce cas il n'y a pas de perte réelle



d'azote dans le système d'où la dénomination de processus d'immobilisation : à la mort de l'organisme l'azote stocké sous forme organique sera re-minéralisé et ré-entrera dans le cycle global de l'azote et pourra devenir à nouveau potentiellement lessivable (sauf en cas d'exportation des plantes). Ce processus permet tout de même de limiter grandement le lessivage de l'azote vers la nappe.

### 2.2.2 – La réduction dissimilatrice

La réduction dissimilatrice consiste pour l'organisme qui la réalise, à récupérer directement l'énergie produite par la réduction des nitrates pour son fonctionnement (respiration) ou des réactions biogéochimiques (oxydo-réduction). Suivant l'utilisation qui sera faite de cette énergie on peut distinguer deux types de réduction :

#### 2.2.2.1 – **La DNRA (Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium)**

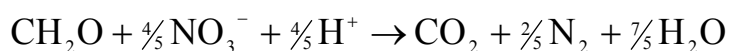
La réduction dissimilatrice des nitrates en ammonium n'est pas considérée réellement comme de la dénitrification (Knowles, 1982). Dans un premier temps cette réaction apparaît comme un puits d'électrons ne permettant pas de production d'énergie pour la cellule (Fazzolari *et al.*, 1990) bien que le couplage d'enzyme permettant la DNRA et la production d'ATP ait pu être mis en évidence (Brunet and Garcia-Gil, 1996). Cette réaction, tout comme l'assimilation, ne permet pas non plus de perte réelle d'azote pour le milieu (Lefebvre, 2003). Cette réaction nécessite une absence permanente d'oxygène et a été étudiée en milieu côtier ou estuarien (Cole and Brown, 1980; Bonnin *et al.*, 1998; Soonmo and Gardner, 2002) mais aussi dans des aquifères (Brunet and Garcia-Gil, 1996; Schürmann *et al.*, 2003; Revsbech *et al.*, 2005). Il peut être difficile de faire la part entre cette réduction dissimilatrice et l'hydrolyse des protéines qui produit aussi de l'ammonium dans le milieu.

#### 2.2.2.2 – **La respiration azotée ou dénitrification s.s.**

La dénitrification ou respiration azotée permet aux bactéries de « respirer » c'est-à-dire de produire l'énergie nécessaire (ATP) au fonctionnement de leurs cellules lorsque l'oxygène vient à manquer (Knowles, 1982; Tiedje, 1988; Seitzinger *et al.*, 1993). La dénitrification conduit à une perte réelle d'azote dans le milieu sous forme gazeuse ( $N_2$ ) et est donc le mécanisme qui doit être favorisé pour la préservation du milieu (Strebel *et al.*, 1990). La dénitrification dissimilatrice est un ensemble de réactions où les nitrates sont réduits par étapes ( $NO_2$ ,  $NO$  puis  $N_2O$  et  $N_2$ ). Le  $N_2O$  (protoxyde d'azote) et le  $NO$  (monoxyde d'azote),

composés intermédiaires de la réaction, sont de puissants gaz à effet de serre. L'enjeu actuel de l'optimisation des processus de dénitrification industriels ou naturels est de limiter la production, ou tout du moins la libération, de ces composés vers l'atmosphère. L'ensemble des réactions qui ont lieu pour aboutir à la formation d'azote atmosphérique (N<sub>2</sub>) peut être résumé à une simple équation bilan d'oxydo-réduction où les différentes étapes sont omises. Dans un milieu où l'oxygène est présent, c'est cette molécule qui présente le plus fort pouvoir oxydant, l'oxydation par les nitrates d'un composé ne peut donc avoir lieu que dans des conditions anaérobies (pauvres voire sans oxygène). L'oxygène étant un fort oxydant, les réactions d'oxydo-réduction avec les nitrates comme oxydant (dénitrification), ne peuvent donc avoir lieu que dans les milieux à faible concentration en oxygène (Mariotti, 1986; Bennet *et al.*, 2000). Suivant la molécule oxydée dans la réaction (organique ou minérale) deux sous-types de dénitrifications dissimilatrices peuvent être décrits :

- **la dénitrification hétérotrophe** : les nitrates oxydent directement la matière organique à la place de l'oxygène absent : c'est la respiration azotée type (Équation 1) réalisée chez certaines bactéries telles que *Pseudomonas sp.*, *Agrobacterium sp.*, *Alcaligenes sp.*, ... (Gamble *et al.*, 1977). Les études récentes tendent à montrer que le gène permettant la dénitrification est largement répandu dans les populations bactériennes en milieu naturel (Gamble *et al.*, 1977; Tiedje, 1988; Philippot and Hallin, 2005). Cette réaction nécessitant des conditions anaérobies et la présence de matière organique, est courante dans les milieux hydromorphes tels que les fonds de vallées, les tourbières et dans certaines nappes phréatiques, riches en carbone organique, captives ou profondes.



Équation 2

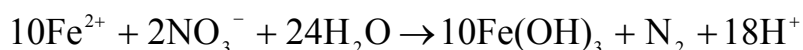
- **la dénitrification autotrophe** : en absence de matière organique, certaines phases minérales, comme les sulfures, peuvent être oxydées par les nitrates par simple réaction chimique d'oxydo-réduction. Bien que thermodynamiquement viable c'est un processus lent sans la présence d'un catalyseur biologique (Reyes-Avila *et al.*, 2004). Ainsi certaines espèces de bactéries telles que *Thiobacillus denitrificans* en conditions anaérobies catalysent la réaction de réduction de nitrates par l'oxydation du soufre de la pyrite (FeS<sub>2</sub>) de façon à récupérer l'énergie de la réaction (Équation 6- Kölle *et al.*, 1985). Ces phases sulfurées sont souvent des minéraux accessoires présents en grande

quantité dans les fractures des roches cristallines telle que le schiste et le granite. L'évolution des concentrations en nitrates et sulfates observée dans de tels milieux est souvent attribuée à ce processus biogéochimique (Mariotti, 1986; Postma *et al.*, 1991; Korom, 1992; Böhlke and Denver, 1995; Pauwels *et al.*, 1998; Pauwels *et al.*, 2000; Puckett and Cowdery, 2002; Grimaldi *et al.*, 2004)



Équation 6

Le fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en solution (tel que produit lors de l'oxydation de la pyrite ou issu d'autres réactions de dissolution,...) peut, lui aussi, être réduit par les nitrates selon les termes de l'Équation 7. Les bactéries permettant la catalyse de cette oxydo-réduction sont peu connues (Straub *et al.*, 1996; Weber *et al.*, 2001).



Équation 7

Communément c'est le soufre des sulfures qui est considéré comme réducteur des nitrates or dans le cas de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) le fer est lui aussi potentiellement réducteur. Accélérée par la présence de bactéries quelque peu différentes de celles qui oxydent le soufre (*Thiobacillus ferrooxidans* et *Leptospirillum sp*), la réduction des nitrates est accompagnée par une augmentation de la teneur en sulfates (proportions quasi identiques) du milieu et la précipitation du fer. Contrairement à l'oxydation du soufre, l'oxydation du fer conduit à une acidification du milieu par production de protons (Équation 8- Nordstrom and Southam, 1997; Moncaster *et al.*, 2000)



Équation 8

Enfin le fer à valence zéro ( $\text{Fe}^0$ ) semble lui aussi pouvoir être un réducteur important des nitrates (Devlin *et al.*, 2000; Yang and Lee, 2005). Actuellement en cours d'étude, la réaction globale, les possibles étapes, une éventuelle influence biologique et sa possible existence en milieu naturel ne sont pas encore complètement contraintes.



## **Chapitre III– Hydrobiogéochimie des aquifères fracturés hétérogènes bretons**

Le chapitre suivant présente les travaux et résultats principaux concernant la géochimie et l'hydrochimie, obtenus sur deux sites en milieu fracturé hétérogène. De plus, sur ces sites la pression anthropique est assez forte avec l'existence de pompage d'alimentation en eau potable. Les études se sont donc attachées dans un premier temps à la caractérisation géochimique des aquifères et sa relation avec les propriétés intrinsèques du milieu. Pour chaque site l'influence du pompage a ensuite été contrainte comme constituant une perturbation du transfert physique de l'eau dans le milieu. Ces résultats sont présentés sous la forme de deux publications :

- une sur le site de Betton (soumis à Biogeochemistry): « physical and biogeochemical processes related to heterogeneity of a shallow aquifer in crystalline-rocks » où l'influence de l'hétérogénéité de la zone altérée sur la circulation et les caractéristiques géochimiques des eaux sont mises en évidence.
- une sur le site de Ploemeur (accepté dans Applied Geochemistry): « Oxidoreduction sequence related to flux variations of groundwater from a fractured basement aquifer (Ploemeur area, France) » où sont mises en évidence les réactions biogéochimiques et leur distribution spatiale ainsi que l'influence d'un pompage continu depuis plus de 15 ans sur les processus hydrobiogéochimiques.

Pour chaque site sont proposés un résumé de l'article, l'article lui-même et une discussion sur les perspectives et futures recherches découlant de l'étude du site.

# 1 – Betton (35)

---

## 1.1 – Résumé de l'article présenté

Les études préliminaires réalisées sur le site du Vau-Reuzé ont mis en évidence l'existence d'une zone de flux préférentiel orientée N60. De façon à caractériser cette hétérogénéité et son influence sur les flux et la géochimie du site, une étude a été réalisée au cours de l'année hydrologique 2003-2004 concomitante de la reprise du pompage dans la zone altérée.

Les résultats majeurs de cette étude sont au nombre de 3 :

- une forte hétérogénéité hydrochimique spatiale à relier à des processus physiques : les puits alignés sur la zone de flux préférentiel, mise en évidence par l'étude hydrogéologique (Pz1, Pz3 et le puits exploité –article figure 1 et Figure 21), présentent des concentrations en anions et cations majeurs ( $\text{NO}_3$  et  $\text{SO}_4$  exceptés pour Pz1) similaires et plus élevées que les autres points du site. Les concentrations observées sont classiques pour un milieu agricole à intensification moyenne, dans le massif armoricain. A l'est de la zone, Pz4 échantillonne une eau faiblement minéralisée (article Fig. 3). L'origine de cette faible minéralisation est attribuée à l'hétérogénéité des flux dans la zone non saturée. Au niveau de ces puits, le transfert depuis la surface vers la limite de l'horizon altéré est rapide, limitant les interactions eau-roche et conduisant à de faibles concentrations des éléments du sol. La présence d'une zone de mélange entre les eaux plus ou moins minéralisées est mise en évidence au niveau de la chimie de Pz2 qui présente des concentrations intermédiaires.
- un cycle de l'azote actif : au niveau de Pz1 et Pz2, les analyses hydrochimiques et isotopiques mettent en évidence l'existence d'une dénitrification. Dans Pz2, seule une dénitrification autotrophe par oxydation des sulfures semble exister alors qu'au niveau de Pz1 dont la concentration en nitrates initiale est assimilée à celle observée en Pz3 géochimiquement semblable, un processus de dénitrification autotrophe seul ne permet pas d'expliquer la perte observée (concentration en sulfates inférieure à celle attendue dans le cas de ce type de réaction). Au niveau de ce point, d'autres processus tels qu'une dilution ou une dénitrification hétérotrophe doivent expliquer les concentrations en nitrates observées.

- un arrêt des processus de dénitrification et une intensification des processus de mélange après la reprise du pompage : au niveau de Pz1, la disparition du processus de dénitrification est associée à une baisse du niveau piézométrique. Les fluctuations de nappe saisonnières naturelles peuvent expliquer la baisse observée, mais Pz1 situé sur la ligne de flux préférentiel est sensible à toute variation de débit au niveau du puits exploité (article, Fig. 2). Il est probable que le pompage continu dans la nappe d'altérites empêche, au niveau de ce puits, la remontée du niveau piézométrique et la dénitrification par le maintien d'un milieu riche en oxygène. La reprise du pompage semble privilégier les flux horizontaux dans la zone d'influence avec la mise en évidence d'un mélange au niveau de Pz4 qui semble « contaminé » par de l'eau fortement influencée par les activités anthropiques de type Pz3.

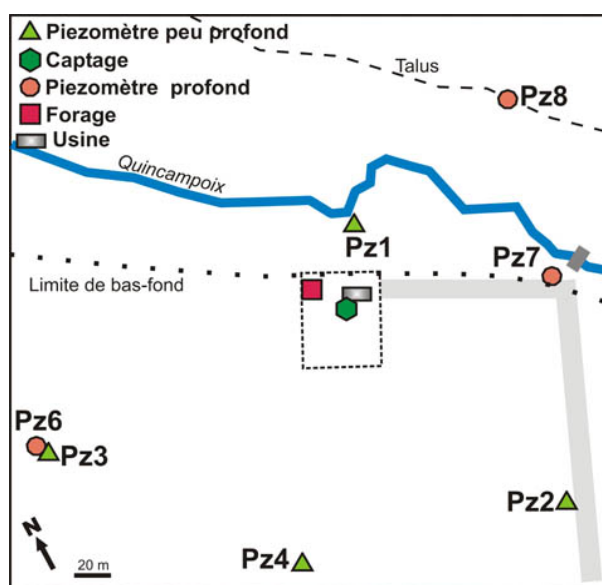


Figure 21 : Site du Vau-Reuzé avec puits peu profonds (10-15m) et profonds (100m)

Cette étude met en évidence que l'hétérogénéité physique du milieu est un véritable facteur de contrôle de l'acquisition de la qualité chimique des eaux circulant dans le bassin-versant. Ainsi le transfert et le temps de résidence de l'eau dans la zone non saturée, liés à la structure physique de celle-ci, contrôlent la possible influence de l'évapotranspiration et des apports anthropiques de surface sur la qualité chimique de l'eau. Cette même hétérogénéité des flux impliquant l'existence de chemins préférentiels est aussi un paramètre essentiel contrôlant les possibilités de mélange entre différents types d'eau. Lors de la mise en exploitation du site, le pompage implique une redistribution des flux favorisant les mélanges et un changement des conditions oxydo-réductrices de certaines zones de l'aquifère. Le forçage anthropique prend

donc l'ascendant sur les facteurs de contrôles physiques naturels liés à l'hétérogénéité du milieu ou modifie directement ces contrôles physiques.

## **1.2 – Physical and biogeochemical processes related to heterogeneity of a shallow aquifer in crystalline-rocks**



**PHYSICAL AND BIOGEOCHEMICAL PROCESSES RELATED  
TO ROCK HETEROGENEITY OF A SHALLOW AQUIFER IN  
CRYSTALLINE ROCKS**

V. Ayraud, L. Aquilina, H. Pauwels, T. Labasque,  
A.C. Pierson-Wickmann and A.M. Aquilina

**Introduction**

Crystalline rock aquifers are considered as highly heterogeneous since their porosity is heterogeneously distributed through fissures and fractures. This heterogeneity has been shown to have any characteristic scale which implies the non-usefulness of classical hydrogeologic models (Bonnet *et al.*, 2001; Berkowitz, 2002; de Dreuzey *et al.*, 2004). In fractured rocks heterogeneous water flowpath and channelling effects have been demonstrated (Berkowitz, 2002; de Dreuzey *et al.*, 2004). At a regional scale, heterogeneity has been studied in relation with regional flow paths, discharge, geology or agricultural practices (Shapiro *et al.*, 1998; Weissmann *et al.*, 2002; Chen *et al.*, 2004; Grassi et Cortecci, 2005). At a kilometer scale, heterogeneity has been related to flow-rate in fractures and biogeochemical processes or solute cycling (Martin *et al.*, 2004; Tarits *et al.*, 2005). Moreover heterogeneity is also known to

exist at a local scale in order of the meter or less (Kelly, 1997; Montoroi *et al.*, 2001; Stutter *et al.*, 2005). Studies on soil heterogeneity have demonstrated the existence of local microsites and chemical heterogeneity (Parkin, 1987; Little *et al.*, 1997; Luo *et al.*, 1999; Bennet *et al.*, 2000; Schramm, 2003). This soil heterogeneity is often considered to be buffered with upscaling (Cacas *et al.*, 1990; Clauser, 1992; Legout *et al.*, in press).

Surface aquifers develop in the upper weathered section of crystalline formations. They are often considered as homogeneous although this assumption is not valid to characterize detailed processes (Molénat *et al.*, 1999; Molénat et Gascuel Odoux, 2002; Rosenberry, 2003; Wyns *et al.*, 2004). Influence of the channelling effect on catchment biogeochemistry in the shallow part of these aquifers has not been yet investigated.

The variability of water chemistry, biogeochemical processes and residence

Ayraud et al, p1

Physical and biogeochemical....

time have been investigated at a local scale (60ha) in a small crystalline aquifer (2200ha) exploited for water supply. The chemical variations are related to physical rock heterogeneity and the relations between the variation of the physical parameters of the water transfer and the biogeochemical evolution is investigated.

### Materials and methods

**Site description:** The water plant of Vau-Reuzé is located 10 km north of Rennes, French-Brittany. Water is exploited from a shallow well 8 m-depth (modified natural spring) located in a steep slope about 9 %. To characterize the hydrogeology of the site 4 piezometers have been built: Pz1 near a stream in a wetland, Pz2, Pz3 and Pz4 upstream in woodlands. Technical characteristics of the wells are given in Tab. 1 and spatial location in Fig. 1. These wells are drilled in altered Brioverian schists and sandstones. Some 1 to 2 m-thick peat limited by a layer of clayey glacial tills can be found locally near the stream.

By 2001 in the exploitation well of Vau

Reuzé (modified spring) nitrate concentration exceeded the drinking water limit. Town council decided to search for non-polluted water deeper in the aquifer. A new well was drilled near the original spring. This well is 109 m-depth and reaches the fractured part of the aquifer. Exploitation was resumed in April 2004, drinking water resulting from mixing between shallow and deep water.

### Sample collection and geochemical

**analyses:** Three complete geochemical surveys were carried out in December 2003, April 2004 and October 2004. During these campaigns water was sampled for anions, cations and trace element analyses. Two additional campaigns were carried out in June 2004 and February 2005 for anion analysis only. Water was sampled with a two-holed automatic groundwater sampler except for the exploitation well (sampled at a pump tap). Conductivity, pH and Eh were measured directly on field. A combined Sentix 50 electrode calibrated with WTW standards was used for pH. Redox potential was measured by a platinum Ag/AgCl

*Table 1: Technical characteristics of wells*

well	Distance from captive (m)	Depth (m)	Screen (m)	Water inflow (m)	geology
<b>Pz1</b>	31	7	3 to 7	4	Clayey schists
<b>Pz2</b>	118	13	5 to 13	10	Black clayey schists
<b>Pz3</b>	122	13	5 to 13	10	Black clayey schists
<b>Pz4</b>	112	16	7,5 to 16	13	Black clayey schists

Ayraud et al, p2

electrode (Mettler Pt 4805). For anion and cation analyses, water was filtered through a 0.2 µm cellulose acetate mesh sieve and stored in PTFE bottles, twice rinsed with bi-distilled acid and with ultrapure water. Bottles for cation analysis were acidified with 7 N ultrapure HNO<sub>3</sub>. All bottles were stored at 4°C in the dark and analysed within a week for anions. NO<sub>3</sub>, Cl, SO<sub>4</sub> and Br were analysed using ion chromatography (Dionex DX-100). Ca, Na, Mg, K, Si and Sr were measured using an ICP-MS HP 4500 following laboratory standard methods (Bouhnik-Le Coz *et al.*, 2001). Analytical uncertainty is about 5% for major anions and cations. All analyses were performed in the Geosciences Rennes Laboratory.

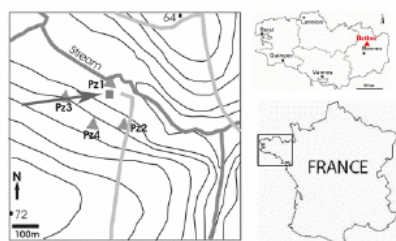


Figure 1: spatial localisation of wells at Vau Reuzé site. Square represents the exploited well and triangles the observation wells. Numbers referred to the altitude (m). Grey arrow represents the preferential flow path.

**Isotopic analyses:** Analyses were performed in the BRGM laboratory. Two campaigns were carried out: the first one in April 2004 before pumping was resumed

and a next one in Pz4, Pz1 and the exploitation well in march 2005 approximately one year after the pumping was resumed. The  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  of sulphate was measured on SO<sub>2</sub> obtained from CdS precipitated after sulphate reduction. Isotopic compositions are reported in the usual  $\delta$ -scale in ‰ according to  $\delta_{\text{sample}} (\text{‰}) = \{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}} / R_{\text{standard}}\} \times 1000$ , where R is the  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  atom ratio. The Canon Diablo Troilite standard was used for S isotopes.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  is determined on the CO<sub>2</sub> produced from the reaction of BaSO<sub>4</sub> with C at 1050°C, and reported in the usual  $\delta$ -scale with the V-SMOW standard. Uncertainty of these two analyses is about  $\pm 0.3\text{‰}$ .

**CFC analyses:** The CFC (chlorofluorocarbons) are man-made compounds which are produced since 1930 and used as refrigerants, solvents, propellants and blowing agents (Plummer et Busenberg, 2000). CFC concentration in groundwater is converted into equivalent atmospheric concentration using the Henry's law (Warner et Weiss, 1985; Bu et Warner, 1995). Atmospheric CFC concentration obtained is compared to the atmospheric evolution curve to determine the date of recharge and thus the groundwater residence time (see Plummer et Busenberg, 2000 and Höhener *et al.*, 2003 for a review). The CFC analytical

Physical and biogeochemical....

methodology is adapted from Pruvost *et al.*, 1999. CFC concentrations are obtained by stripping gases from water samples by ultrapure N<sub>2</sub>. Gases are trapped in a stainless-steel tubing filled by Porasil C and maintained at -100°C in an ethanol bath. After 15 mn of preconcentration, gases are injected in a gas chromatograph equipped with an electron capture detector (GC-ECD) by diving the trap in boiling water. Analytical uncertainty is about 1 yr for CFC-11 and CFC-12, and about 2 yrs for CFC-113 (Labasque, en prep). Global uncertainty including analysis, recharge temperature choice in the Henry's law and dispersion- adsorption effects, is estimated to  $\pm 2$  years.

## Results

**Hydrogeology:** A pumping test was carried out during autumn 2000 to characterize the recharge area around the exploitation well. Pumping rate about 20 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> was maintained during 2 days. Evolution of water table from monitored wells is shown in Fig. 2. Two wells Pz3 and Pz1, strongly react to the pumping. Pz4 and Pz2 do not seem to be influenced by pumping in the exploitation well. A preferential flux zone is drawn by the results of the pumping test. This zone is oriented North 60 and intersects Pz3, Pz1 and the exploitation well (Fig.1). It might be related to the existence of a fault in the

bedrock (Geoarmor, 2000; Geoarmor, 2002).

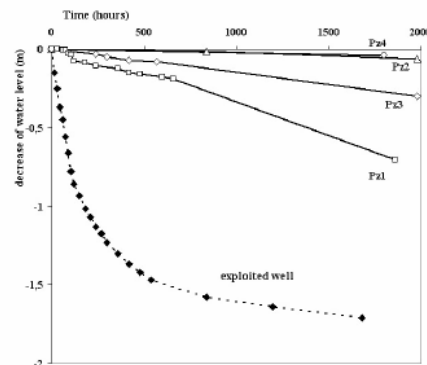


Figure 2: evolution of water level during the 2-day pumping test (November 2000) in the exploitation well. Note that for all figures (except exploited well) range for Y axis is the same: 1m. The last point have been measured for the end of pumping test. (data from Geoarmor, 2000)

**Groundwater geochemistry:** For each well, most chemical species remain relatively stable with time with a variation range generally lower than 10 %. Only nitrate and sulphate present extremely high variations with time in some wells (Pz1, Pz4, Pz2). They will thus be investigated separately. However the highest element concentrations difference is observed between wells (nearly 60% in some cases for stable species) which indicates that spatial variations are more important than temporal variations. The three wells located along the preferential flowpath (Pz1, Pz3 and the exploitation well – Fig. 1) present a similar geochemistry for relatively conservative elements (Cl and

Ayraud et al, p4

cations) (Tab. 2). Pz4 well, located upstream, shows the lowest mineralization. Concentrations in Pz2 are intermediate between Pz4 and the other three wells. Their chemical characteristics are given in Fig. 3 and all analyses are reported in Annex 1.

Table 2: mean concentrations (mg/L) and variation for wells similar to the pumped one (Pz1, Pz3 and the exploited one)

	average (mg/L)	$\sigma$ (mg/L)
Cl	50.69	1.72
Br	0.12	0.01
K	1.93	0.44
Na	23.34	1.07
Mg	14.71	1.75
Ca	28.13	4.28
Si	5.55	0.30

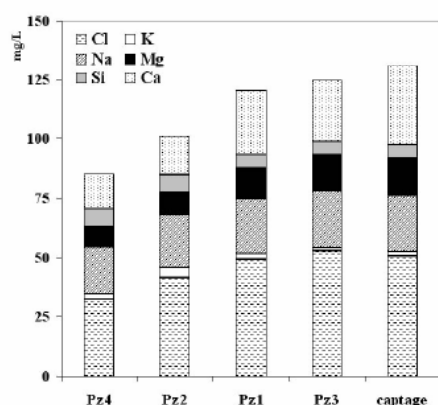


Figure 3: Comparison of average concentration of Vau Reuzé groundwaters. Regarding the reactive species (nitrate and sulphate), a strong variability can be observed spatially but also with time (Fig. 4). Pz1 shows the highest variability with a decrease in sulphate and an increase in nitrate concentrations while the water level is decreasing (Fig. 5). In a lesser extent

Physical and biogeochemical....

Pz4 nitrate concentration increase and sulphate concentration decreases during the investigated period. On the opposite Pz3 and the exploited well present stable (like conservative elements) high nitrate concentration and low sulphate concentration.

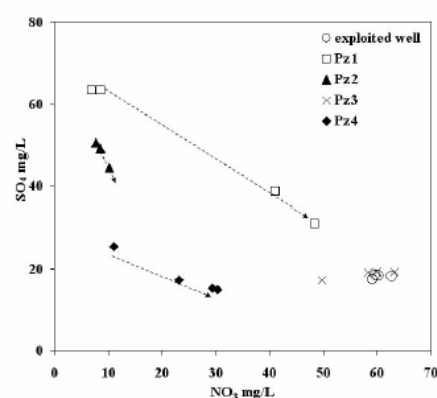


Figure 4:  $\text{NO}_3$  vs  $\text{SO}_4$  diagram. Arrows indicate the evolution of water from 2004 to 2005.

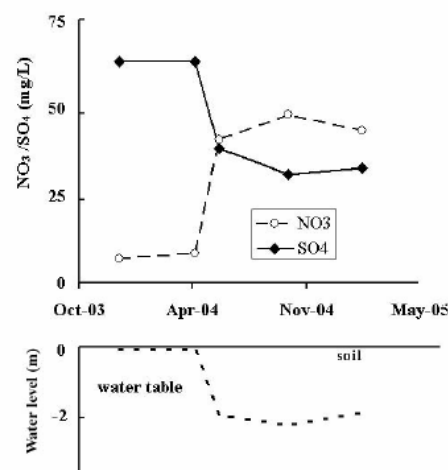


Figure 5: Evolution of nitrate and sulphate concentration in Pz1

Ayraud et al, p5

Physical and biogeochemical....

Sulphate isotopic analyses show a clear trend,  $\delta^{34}\text{S}$  decreasing with decreasing nitrate concentration and increasing sulphate concentration (Fig. 6a and 6b), and a positive correlation between the two studied isotopic ratios (S and O, Fig. 6c). The lowest nitrate concentration is observed in Pz1 during 2004-2005 winter and is correlated to the lowest  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  values in the site (Fig. 6a and 6c). The highest isotopic values are observed in the exploited well (highest nitrate concentration). Whereas the exploitation well presents little isotopic variations between the two sampling periods, Pz1 and Pz4 evolve in an opposite way even though these two wells present increasing nitrate concentrations. For Pz1  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  increase between the first and second sampling dates while the  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  value of Pz4 does not change (within the analytical uncertainty) and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  decreases of nearly 2 ‰.

**Groundwater age:** Groundwater residence times obtained through CFC analyses are given in Tab. 3. These analyses have been carried out during low-water table period. Data from CFC-12 analysis are not used for Pz2 and Pz4 age determination because of concentrations exceeding equilibrium with present atmospheric concentration. For these two wells, CFC-11 and CFC-113 indicate a recharge year between 1977 and

1982 i.e. a groundwater age of about 25 +/- 2 yrs. Water in Pz3 has been recharged 22 +/- 3 yrs ago. The exploitation well water is geochemically similar to Pz3, but shows a younger age of 20 +/- 2 yrs according to the three CFC. All CFC concentrations in Pz1 agree for a recharge during the 80's but with a large variation. Integration of the three CFC data indicates a recharge 20 +/- 5 yrs ago for this well.

*Table 3: Results of chlorofluorocarbon analyses (pptv is obtained by converting water concentration through Henry's law for a recharge temperature of 12°C)*

well	date	CFC-12		CFC-11		CFC-113	
		pptv	date	pptv	date	pptv	date
pz4	18/11/2004	736	c	144	1977	28.6	1982
	18/11/2004	708	c	149	1978	29.1	1982
	28/04/2005	895	c	162	1979	49.9	1986
pz2	18/11/2004	792	c	138	1977	28.1	1982
	18/11/2004	778	c	143	1977	32.2	1983
	14/01/2005	861	c	140	1977	25.7	1982
	14/01/2005	768	c	134	1977	22.3	1981
pz3	18/11/2004	347	1982	171	1980	50.9	1987
	18/11/2004	362	1983	179	1981	42.8	1985
captage	13/01/2005	442	1987	202	1983	47.6	1986
pz1	02/02/2005	472	1989	168	1980	42.0	1985

"c" indicates contaminated water (concentration exceeding equilibrium with atmosphere)

## Discussion

### Physical processes

Although the investigated area has a small extent and all the wells are drilled in the same geological weathered formation, the geochemical results show a high spatial variability. Cl and cations present an almost two fold concentration increase between the low mineralized Pz4 water and the preferential flowpath waters (Pz1,

Ayraud et al, p6

Physical and biogeochemical....

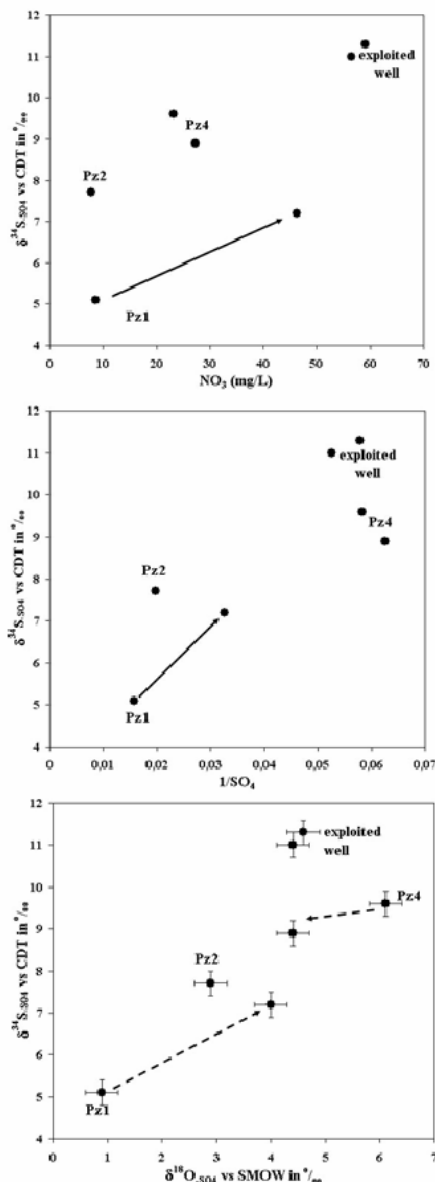


Figure 6: isotopic results: a)  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  vs  $\text{NO}_3$ , b)  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  vs  $1/\text{SO}_4$  and  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  vs  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  (error bars represent analytical uncertainty) diagrams. Arrows represent evolution of Pz4 and Pz1 between sampling of April 2004 and March 2005.

Pz3 and exploitation well) (Fig. 3). Explanation of the spatial heterogeneity is searched in groundwater initial chemistry acquisition and evapotranspiration and mixing mechanisms.

#### Water chemistry acquisition and evapotranspiration:

Groundwater solutes are the result of rainwater concentration in soil by evapotranspiration and input of elements through rock weathering and clay exchange and/or anthropogenic activities. In French-Brittany temperate climate leads to evapotranspiration effects which range between 50 to 60 % of the precipitations. With annual mean Cl concentrations in rainwater ranging from 10 to 16 mg/L (Martin, 2003; Legout, 2005), Cl concentrations between 20 and 40 mg/L can be expected. Concentrations observed in Pz3 and the exploitation well reflect commonly observed concentrations in rural area where agricultural activity is intensive (Honisch *et al.*, 2002; Whitehead *et al.*, 2002). Agricultural inputs are homogeneous at the scale of the investigated site and can not explain the lower concentration observed in Pz4 well. Different hypotheses can explain the low mineralization of Pz4 water in December 2003:

- (1) Low mineralized water can be the result of evaporation processes

Ayraud *et al.*, p7

Physical and biogeochemical...

heterogeneity. When evapotranspiration occurs the proportion between ions remains stable. In a Cl/Br or Cl/Na diagram, data must plot along an evaporation line. Fig. 7 confirms that Cl, Br and Na (conservative ions) concentration can not result from a higher evapotranspiration than the one existing in Pz4.

- (2) Low mineralized water can represent either old or young waters which might be less influenced by agricultural loads. According to CFC analyses Pz4 water is 5-years older than Pz3 and water from the exploitation well (i.e. preferential flow path) and can represent the signature of agricultural activities of the early 80's. Agricultural practices have remained high during the last decades and a 5 yr difference can not explain a difference of 30mg/L in nitrate and 20 mg/L in chloride concentration.

- (3) Pz4 mineralization can be representative of water flowpath heterogeneity in the vadose zone. In heterogeneous soils, water can bypass most part of the profile, circulating along fissures and cracks (Beven et Germann, 1982). Water often gets its solutes while percolating in the first meters of soil. The result of the soil and

unsaturated zone bypass is thus a low mineralized water (Legout *et al.*, en prep). The interface between the weathered part and the fractured part of the aquifer constitutes a permeability barrier where this fast-recharged low-mineralized water accumulates before moving laterally or infiltrating downward in the fractured part.

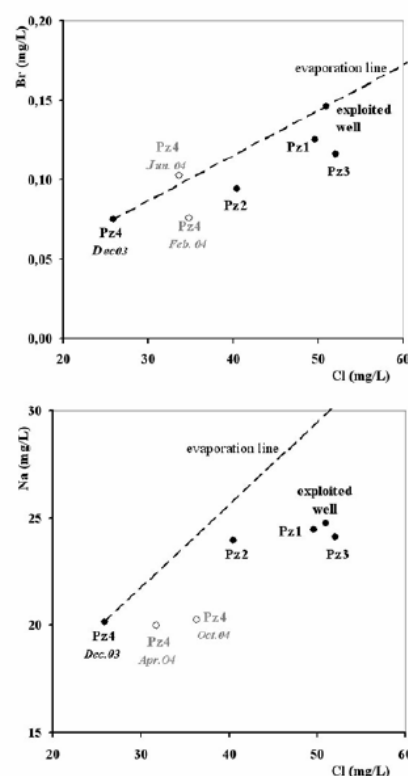


Figure 7: a) Br/Cl and b) Na/Cl diagram. Dashed line represents effect of evaporation of Pz4 water (the nearest from rainfall).

The difference between the investigated wells results from a higher influence of agricultural loads in a zone, which has

Ayraud et al, p8



been identified as a preferential flowpath from hydrogeological investigations, and from the influence of slower recharge processes. Residence time difference induced by these two hydrological contrasted contexts related to aquifer heterogeneity, is 5 yrs.

#### Mixing process:

As Pz4, Pz2 water often presents low concentrations, intermediate between Pz4 and Pz3 waters. Variation in the evapotranspiration degree cannot be a unique explanation (Fig. 7). According to equation (1) we tested the possibility that Pz2 results from a mixing between Pz3 and Pz4 waters.

$$[Pz2] = x[Pz3] + (1-x)[Pz4] \quad (1)$$

where x represents the mixing ratio.

Results (Tab. 4) show a relatively good agreement which indicates that mixing hypothesis is valid. According to the most conservative anions (Cl and Br), Pz2 always includes at least 50 % of water coming from Pz4 before the pumping starts (December 2003 and April 2004). The influence of Pz4 in Pz2 water chemistry is also shown by CFC-12 analysis which shows high concentrations in both wells.

The physical parameters and especially mixing processes, seem to be a major parameter in the control of the aquifer hydrochemistry.

*Table 4: data used for the determination of the mixing ratio (x) in Pz2*

	date	Pz4	Pz3	Pz2	x
Cl	Dec-03	25,87	51,98	40,46	0,56
	Apr-04	31,73	51,23	41,98	0,53
	Oct-04	36,31	54,88	41,98	0,31
	feb-05	33,65	52,46	41,70	0,43
Br	Dec-03	0,08	0,12	0,09	0,46
	Jun-04	0,08	0,12	0,10	0,65

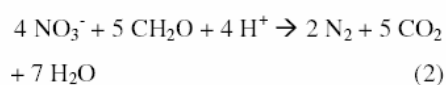
The water chemical composition is the result of three major components: (1) surface loadings by precipitation or anthropogenic activities, (2) evapotranspiration processes in the root zone and (3) transfer in the vadose zone. All these processes are three spatially variable. On the opposite, water-rock interactions parameter (time and surface for example) are stable with time as long as properties of the aquifer do not change. However evapotranspiration and mixing processes cannot explain all the variability observed in wells especially for reactive species like nitrate and sulfate.

#### Chemical processes: denitrification

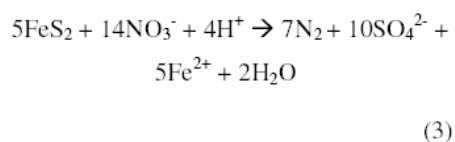
Pz1 is located in a wetland and intercepts water circulating below this area. This well has a chemical composition similar to Pz3 and the exploitation well, indicating a common origin but it presents a high variability of sulphate and nitrate concentrations (Fig. 4 and Annex 1). In December 2003 the water table was high and the zone was flooded (Fig. 5). A decrease of 90 % of nitrate concentration is

Physical and biogeochemical....

observed between Pz3 nitrate concentration and Pz1. Under the wetland the aquifer becomes captive and denitrification develops in relation to the redox sequence (Stumm et Morgan, 1996). In absence of molecular oxygen, nitrate becomes the major oxidant of organic mater according to the heterotrophic denitrification process (2).



Heterotrophic denitrification implies organic carbon. However in Pz1, dissolved organic carbon analyses show concentrations below detection limit (< 1 mg/L). Sulphate concentration is relatively high in Pz1 (3 times higher than in Pz3). A high sulphate concentration associated to a low nitrate concentration is often attributed to autotrophic denitrification process (Eq. 3) (Kölle *et al.*, 1985; Pauwels *et al.*, 2000; Pauwels *et al.*, 2001; Tarits *et al.*, 2005). In crystalline rocks sulphides can be widely distributed in fractures and in rock matrix. These minerals can react with nitrate in an oxido-reduction process when oxygen concentration becomes very low. This reaction is enhanced by the presence of bacteria like *Thiobacillus denitrificans*.



This chemical reaction, biologically catalysed, might induce a slight fractionation process of sulfur and oxygen.  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  of the produced sulphate are lower than in the original sulfur one (Toran et Harris, 1989; Strebel *et al.*, 1990; Clark et Fritz, 1997; Feast *et al.*, 1997). Furthermore,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS}_2}$  in crystalline rocks is usually low and sulphates produced from pyrite dissolution can be expected to present negative or low  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ . According to equation 4  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  of produced sulphate by atmospheric oxidation will depend on the contribution of two oxygen source (water or atmospheric oxygen) (Van Everdingen et Krouse, 1985). In Pz1, the strict application of this equation 4 indicates an atmospheric oxygen contribution between 20 and 30% larger than expected in an anaerobic medium. Atmospheric oxygen do not seem to be the sulphide oxidant in Pz1 well. In the case of an oxidation coupled to denitrification in an anaerobic medium, like expected, atmospheric oxygen contribution will be replaced by oxygen of the nitrate. Equation 4 must be modified and the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  and  $\epsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{NO}_3}$  must be known. Whereas  $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$  can be evaluated with data from other studies, the enrichment factor ( $\epsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{NO}_3}$ ) is not a known data. Contribution of nitrate to oxidation of sulphide and absolute

Ayraud et al, p10

evidence of autotrophic denitrification cannot be obtained. Analysis of nitrogen and oxygen isotopes of nitrates will give this missing evidence.

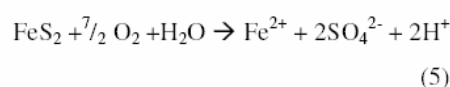
$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = f_{\text{H}_2\text{O}} (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \epsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}}) + f_{\text{O}_2} [0.825 (\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + \epsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-O}_2}) + 0.125 (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \epsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}})] \quad (4)$$

Pz1 presents the lowest  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  values associated with low nitrate concentrations (Fig. 6), which supports autotrophic denitrification development in the aquifer. According to Eq. 3 stoichiometry, high sulphate concentrations (45.3 mg/L in December 2003) related to autotrophic denitrification explains the decrease of about 40 mg/L of nitrate. However the difference between Pz3 and Pz1 is higher than this value and some nitrate (approximately 15 mg/L) must be depleted by another process. Dilution by nitrate-free water coming from the upper wetland or heterotrophic denitrification might both explain such difference. Heterotrophic denitrification might explain the relatively low slope of the nitrate-sulphate relation observed (Fig. 4) as regards the Eq. 3 stoichiometry.

Nitrate and sulphate concentration in Pz2 can not be only the result of mixing between Pz4 and Pz3 as sulphate concentration exceed the concentration of

the two end-members and nitrate concentration is the lowest one (Fig. 4). Relatively low isotopic values also support an autotrophic denitrification process (Fig. 6). In this well the influence of an heterotrophic denitrification seems less probable since i) sulphate concentration is near the expected one for the denitrification of nitrate concentration obtained by the mixing of Pz4 and Pz3 in the proportion 50/50 (April 2004), ii) the nitrate-sulphate slope is closer to the Eq. 3 stoichiometry. Pz4 also presents a correlation between nitrate and sulphate (Fig. 4) but isotopic data show a different pattern as compared to Pz3, Pz1 and Pz2 (Fig. 6c). Although sulphate and nitrate concentrations seem to indicate that denitrification occurs in Pz4 well,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  remain high as compared to Pz2 and Pz1. However it must be noticed that the two samples analysed for isotopic ratios (in December 03) do not represent the point with highest sulphate/nitrate ratios (April 04). The S-isotopic ratio in Pz4 can mainly reflect the potential variation in the original sulphate ratio.

In aerobic medium sulphides can be oxidized by atmospheric oxygen: (Moses et al., 1987).



## Physical and biogeochemical...

This reaction is accompanied by a decrease of  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  like in the anaerobic way (denitrification) but  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  increases in this case due to the larger contribution of atmospheric oxygen in the new sulphate molecule (around 70% of oxygen atoms from atmospheric oxygen in the new formed sulphate according to equation 4) (Van Everdingen et Krouse, 1985). Water circulating in Pz4 has been shown to be fast-recharged. In that case atmospheric oxygen can move deeper in the soil profile than in the case of piston flow. This molecular oxygen with a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  near +23‰ can oxidize rock sulphide and produce sulphate with high  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  values. Pz4 sulphate isotopic ratios (in December 2003) can be the result of the aerobic oxidation of sulphide-bearing mineral implying high  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  values as compared to the other points of the site.

**Evolution with time: physical parameters influence**

Pumping, which induces a change water fluxes velocity and pathway is an interesting disturbance of the initial physical parameters. In the investigated site, the chemical evolution of water when pumping starts has been monitored in order to relate chemical evolution to physical parameters.

The general scheme of mixing and autotrophic denitrification processes

observed in December 2003 changes after exploitation proceeds in May 2004. A great variation in sulphate and nitrate concentrations for Pz1, Pz4 and Pz2 and also for other elements in Pz4 (Annex 1) is observed. As soon as pumping starts, Pz4 water evolves towards exploitation well-type waters (Fig. 4 and 6). A mixing of Pz4 low-mineralized water by more concentrated water seems to be enhanced by pumping. Water influenced by anthropogenic activities like Pz3 and the exploitation well, circulates not only along the fault-zone but also in the weathered part of the aquifer as indicated by mixing in Pz2. This water seems stimulated by pumping and develops in all the weathered part of the aquifer. Mixing also induces an increase of water velocity as shown by CFC analyses. A younging of the water age is observed with time in Pz4 in April 2005 (Tab. 3) which supports this hypothesis. Isotopic data also supports this evolution: as  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  remains constant (mineralogically influenced),  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  presents a value closer to anthropogenic-influenced waters (Fig. 6c). This evolution might not indicate a stop of sulphide oxidation but a change in O-donor in the reaction from molecular oxygen to nitrate.

In Pz1, under the wetland, evolution of concentrations seems to be related to the water table level (Fig. 5). Pz1 is the closest

Ayraud et al, p12

well to the exploitation well, and the lowering of water table can be either attributed to seasonal variation or to the pumping initiation. Nitrate concentration increases and sulphate concentration decreases after pumping is resumed which indicates that the autotrophic denitrification process is stopped. Autotrophic denitrification implies anaerobic conditions to develop. When the water table is low, O<sub>2</sub> can penetrate deeper in the unsaturated zone and denitrification is stopped because of the more oxidant power of oxygen. The captive character of the aquifer below the wetland seems to disappear with the lowering of the water table. If pumping is the origin of the water table lowering, the water table might remain low as long as pumping is active preventing denitrification. The potential influence on the exploitation well should be monitored

In all the cases, denitrification process is never complete. This phenomenon can be attributed to the non linearity of the denitrification process. First order kinetics, usually assumed (Frind *et al.*, 1990; Pauwels *et al.*, 1998; Schürmann *et al.*, 2003) leads to a strong slowing of the reaction after a few days (Tarits *et al.*, 2005). The uncompleted denitrification process can indicate that, although groundwater residence time is in the order

of 20 yrs, the water/mineral-bacteria interface contact time ranges between a few days and a few weeks. Moreover in heterogeneous crystalline aquifers two type of porosity can be found: one due to fractures and the other to the microporosity of matrix. Biogeochemical reactions need a large water-rock surface to develop. In such medium these conditions are found in matrix microporosity whereas fractures often represent only a water transfer zone. The groundwater chemical composition is determined by the contribution of these two types of porosity to the global water flux. The result is the mixing between a denitrified water and a nitrate rich water leading to nitrate concentration different from zero.

### Conclusion :

The study of the superficial aquifer of Vau Reuzé allows to characterize high heterogeneity in physical and chemical processes emphasized by pumping:

- (1) physical heterogeneity: water channelling in the weathered part of the aquifer along a fracture oriented N60 favoured preferential fluxes. The exploited well is situated along this preferential flowpath connected to an anthropogenic-influenced water reservoir. This heterogeneity also induces variable pathways in the unsaturated zone leading to the

## Physical and biogeochemical....

presence of low mineralized water near high mineralized ones (anthropogenic-influenced waters). Pumping favoured the mixing between these two types of water.

- (2) chemical heterogeneity: on this small catchment different types of redox condition have been found: oxidizing along the fault and in the preferential pathway associated, favourable to an autotrophic denitrification coupled sulphide oxidation in the wetland but also in other parts of the aquifer (Pz2 well). In fast recharged areas (Pz4), the presence of molecular oxygen in depth allows sulphide oxidation processes. The reorganisation of water pathways associated to pumping, leads to a change in oxido-reduction conditions and biogeochemical processes.

The physical parameters seem to be a major parameter in the control of the aquifer hydrobiogeochemistry. In crystalline aquifers evapotranspiration and mixing processes are strongly correlated to the water residence time which is controlled by rock physical heterogeneity and the associated channelling effect. When pumping starts the natural equilibrium is modified as indicated by changes in hydrochemistry. The pumping implies flux redistribution in fractures and

favours mixing and change of redox conditions. This external factor seems to have a stronger influence than rock heterogeneity on water chemistry or influence directly the physical parameters.

This study shows that heterogeneity can be found also at the scale of very small catchments. This scale is the one used in the construction of water plants. Hydrobiogeochemical studies allow the spatial characterization of heterogeneity. But pumping can disturb the global scheme drawn during this work: redox-condition can change, mixing can be emphasized. Whereas the existence of denitrification zone near a pumped well can be a potential protection against nitrate contamination, pumping itself can provoke the end of the biogeochemical processes with a drastic decrease of the water quality. These types of consequence linked to heterogeneity can not be investigated by only one study to draw a map of actual conditions: temporal chronicles are necessary to have a global view of the spatial and the temporal heterogeneity.

Bennet, P. C., F. K. Hiebert et J. Robert Rogers (2000). "Microbial control of mineral-groundwater equilibria: macroscale to microscale." Hydrogeology Journal **8**: 47-62.

Berkowitz, B. (2002). "Characterizing flow and transport in fractured geological media : A review."

Ayraud et al, p14

- Advances in Water Resources **25**: 861-884.
- Beven, K. J. et P. Germann (1982). "Macropores and water flow in soils." Water Resour. Research **18**: 1311-1325.
- Bonnet, E., O. Bour, N. E. Odling, P. Davy, I. Main, P. Cowie et B. Berkowitz (2001). "Scaling of fracture system in geologic media." Reviews of Geophysics **39**(3): 347-383.
- Bouhnik-Le Coz, M., P. Petitjean, E. Serrat et G. Gruau (2001). Validation d'un protocole permettant le dosage simultané des cations majeurs et traces dans les eaux douces naturelles par ICP-MS. Rennes, Géosciences Rennes. Les cahiers techniques de Géosciences **1**. 84pp
- Bu, X. et M. J. Warner (1995). "Solubility of chlorofluorocarbon 113 in water and seawater." Deep-Sea Research Part I **42**(7): 1151-1161.
- Cacas, M. C., E. Ledoux, G. de Marsily, B. Tillie, A. Barbeau, E. Durand, B. Feuga et P. Peaudecerf (1990). "Modelling fracture flow with a stochastic discrete fracture network: calibration and validation." Water Resources Research **26**(3): 479-489.
- Chen, J. Y., C. Y. Tang, Y. Sakura, A. Kondoh, J. J. Yu, J. Shimada et T. Tanaka (2004). "Spatial geochemical and isotopic characteristics associated with groundwater flow in the North China Plain." Hydrological Processes **18**(Special Iss. SI): 3133-3146.
- Clark, D. I. et P. Fritz (1997). Environmental isotopes in hydrogeology. New York, Lewis publishers 328pp
- Clauser, C. (1992). "Permeability of crystalline rocks." Eos Trans. AGU **73**(21): 237-238.
- de Dreuz, J. R., C. Darcel, P. Davy et O. Bour (2004). "Influence of spatial correlation of fracture centers on the permeability of two-dimensional fracture networks following a power law length distribution." Water Resources Research **W01502**: doi:10.1029/2003WR002260.
- Feast, N. A., K. M. Hiscock, P. F. Dennis et S. H. Bottrell (1997). "Controls on stable isotope profiles in the Chalk aquifer of north-east Norfolk, UK, with special reference to dissolved sulphate." Applied geochemistry **12**(6): 803-812.
- Frind, E. O., W. H. M. Duynisveld, O. Strebel et J. Böttcher (1990). "Modeling of multicomponent transport with microbial transformation in groundwater: the Furberg case." Water Resources Research **26**(8): 1707-1719.
- Geoarmor (2000). Etude hydrogéologique : relation captage/ruisseau de Quincampoix, SIAEP de la région nord de Rennes: BL/ GG-GR/00R1839.
- Geoarmor (2002). Etude de l'origine des chlorures présents dans l'eau du forage. Betton, SIAEP de la Région Nord de Rennes: GG-FD/R2550.
- Grassi, S. et G. Cortecchi (2005). "Hydrogeology and geochemistry of the multilayered confined aquifer of the Pisa plain (Tuscany - central Italy)." Applied geochemistry **20**: 41-54.
- Höhener, P., D. Werner, C. Balsiger et G. Pasteris (2003). "Worldwide occurrence and fate of chlorofluorocarbons in groundwater." Critical Reviews in

Physical and biogeochemical....

- Environmental Science and Technology **33**(1): 1-29.
- Honisch, M., C. Hellmeier et K. Weiss (2002). "Response of surface and subsurface water quality to land use changes." Geoderma **105**: 277-298.
- Kelly, W. R. (1997). "Heterogeneities in ground-water geochemistry in a sand aquifer beneath and irrigated field." Journal of Hydrology **198**: 15-176.
- Kölle, W., O. Strebel et J. Böttcher (1985). "Formation of sulphate by microbial denitrification in a reducing aquifer." Water Supply **3**: 35-40.
- Labasque, T. (en prep). Analyse des CFC dans les eaux souterraines. Rennes.Cahiers techniques de Géosciences
- Legout, C. (2005). Etude des mécanismes hydrogéologiques et biogéochimiques de la recharge des nappes libres. Géosciences Rennes.Mémoires du Caren **in press**.
- Legout, C., J. Molénat, L. Aquilina, C. Gascuel Odoux, M. Fauchaux, Y. Fauvel et T. Bariac (en prep). "Solute transport in soil and weathered granite with fluctuating water table." Journal of Hydrology.
- Legout, C., J. Molénat, S. Lefebvre, P. Marmonier et L. Aquilina (in press). "Investigation of biogeochemical activities in the soil and unsaturated zone of weathered granite." Biogeochemistry.
- Little, B. J., P. A. Wagner et Z. Lewandowski (1997). Spatial relationships between bacteria and mineral surfaces. Geomicrobiology: interaction between microbes and minerals. J. F. Banfield et K. H. Nealson. Washington, Mineralogical society of America. **35**: 5-31.
- Luo, J., R. R. et P. Ball (1999). "Factors regulating denitrification in a soil under pasture." Soil Biology and Biochemistry **31**: 913-927.
- Martin, C. (2003). Mécanismes hydrologiques et hydrochimiques impliqués dans les variations saisonnières des teneurs en nitrates dans les bassins versants agricoles. Approche expérimentale et modélisation. Rennes, université de Rennes 1.Mémoires du Caren **4**. 267pp
- Martin, C., L. Aquilina, C. Gascuel Odoux, J. Molénat, M. Fauchaux et L. Ruiz (2004). "Seasonal and interannual variation of nitrate and chloride in stream water related to spatial and temporal patterns of groundwater concentrations in agricultural catchments." Hydrological Processes **18**: 1237-1254.
- Molénat, J., P. Davy, C. Gascuel Odoux et P. Durand (1999). "Study of three subsurface hydrologic systems based on spectral and cross-spectral analysis of time series." Journal of Hydrology **222**: 152-164.
- Molénat, J. et C. Gascuel Odoux (2002). "Modelling flow and nitrate transport in groundwater for the prediction of water travel times and of consequences of land use evolution on water chemistry." Hydrological Processes **16**: 479-492.
- Montoroi, J.-P., H. Robain, M. Schmutz, C. Martin, J. Molénat et L. Ruiz (2001). Analyse d'un réseau piezométrique par imagerie électrique multi-électrodes (Bassin versant de Kerbernez, Bretagne). 3ème colloque GEOFCAN, Orléans
- Moses, C. O., D. K. Nordstrom, J. S. Herman et A. L. Mills (1987). "Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric

Ayraud et al, p16



- iron." Geochimica Et Cosmochimica Acta **51**: 1561-1571.
- Parkin, T. (1987). "Soil microsite as a source of denitrification variability." Soil Sci. Soc. Am. J **51**: 1194-1199.
- Pauwels, H., W. Kloppmann, J. C. Foucher, A. Martelat et V. Fritsche (1998). "Field tracer test for denitrification in a pyrite-bearing schist aquifer." Applied geochemistry **13**(6): 767-778.
- Pauwels, H., J. C. Foucher et W. Kloppmann (2000). "Denitrification and mixing in a schist aquifer: influence on water chemistry and isotopes." Chemical Geology **168**(3-4): 307-324.
- Pauwels, H., P. Lachassagne, P. Bordenave, J. C. Foucher et A. Martelat (2001). "Temporal variability of nitrate concentration in a schist aquifer and transfer to surface waters." Applied geochemistry **16**(6): 583-596.
- Plummer, L. N. et E. Busenberg (2000). Chlorofluorocarbons. Environmental tracers in subsurface hydrology. P. G. Cook et A. L. Herczeg. Boston, Kluwer Academic Publishers: 441-478.
- Pruvost, J., O. Connan, Y. Marty et P. Le Corre (1999). "A sampling device for collection and analysis of volatile halocarbons in coastal and oceanic water." The analyst **124**: 1389-1394.
- Rosenberry, D. O. (2003). "The significance of ground water in small watershed studies." Ground Water **41**(7): 881-882.
- Schramm, A. (2003). "In situ analysis of structure and activity of the nitrifying community in biofilms, aggregates and sediments." Geomicrobiology Journal **20**: 313-333, doi: 10.1080/01290450390241026.
- Schürmann, A., M. H. Schroth, M. Saurer, S. M. Bernasconi et J. Zeyer (2003). "Nitrate-consuming processes in a petroleum-contaminated aquifer quantified using push-pull tests combined with <sup>15</sup>N isotope and acetylene-inhibition methods." Journal of Contaminant Hydrology **66**: 59-77.
- Shapiro, S. D., G. Rowe, P. Schlosser, A. Ludin et M. Stute (1998). "Tritium-helium 3 dating under complex conditions in hydraulically stressed areas of a buried-valley aquifer." Water Resources Research **34**(5): 1165-1180.
- Strebel, O., J. Böttcher et P. Fritz (1990). "Use of isotope fractionation of sulfate-sulfur and sulfate-oxygen to assess bacterial desulfurification in a sandy aquifer." Journal of Hydrology **121**(1-4): 155-172.
- Stumm, W. et J. J. Morgan (1996). Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters. New-York, John Wiley and sons. Environmental science and technology 1022pp
- Stutter, M. I., L. K. Deeks et M. F. Billett (2005). "Transport of conservative and reactive tracers through naturally structured upland podzol field lysimeter." Journal of Hydrology **300**: 1-19.
- Tarits, C., L. Aquilina, V. Ayraud, H. Pauwels, P. Davy, F. Touchard et O. Bour (2005). "Oxido-reduction sequence related to flux variations of groundwater from a fractured basement aquifer (Ploemeur area, France)." Applied geochemistry **in press**.
- Toran, L. et R. F. Harris (1989). "Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and

Physical and biogeochemical...

abiological sulfide oxidation."  
Geochimica Et Cosmochimica Acta  
**53**(9): 2341-2348.

Van Everdingen, R. O. et H. R. Krouse  
 (1985). "Isotope composition of  
 sulphates generated by bacterial  
 and abiological oxidation." Nature  
**315**: 395-396.

Warner, M. J. et R. F. Weiss (1985).  
 "Solubilities of chlorofluorocarbons  
 11 et 12 in water and seawater."  
Deep-Sea Research **32**: 1485-1497.

Weissmann, G. S., Y. Zhang, E. M.  
 LaBolle et G. E. Fogg (2002).  
 "Dispersion of groundwater age in  
 an alluvial aquifer system." Water  
Resources Research **38**(10): 16-1 à  
 16-13.

Whitehead, P. J., P. J. Johnes et D.  
 Butterfield (2002). "Steady state  
 and dynamics modelling of  
 nitrogen in the river Kennet:  
 impacts of land use change since  
 the 1930's." The Science of Total  
Environment **282-283**: 417-434.

Wyns, R., J.-M. Baltassat, P. Lachassagne,  
 A. Legchenko, J. Vairon et F.  
 Mathieu (2004). "Application of  
 magnetic resonance soundings to  
 groundwater reserve mapping in  
 weathered basement rocks  
 (Brittany, France)." Bull. Soc. géol.  
Fr **175**(1): 21-34.

Ayraud et al, p18

Annex 1 : Data

piezo	date	conductivity ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	pH	Eh (mV)	Cl (mg/L)	NO3 (mg/L)	SO4 (mg/L)	Si (mg/L)	Br (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	Mg (mg/L)	Sr (ppb)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO4}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO4}}$ (‰)
captage	Dec-03	396	6,9		50,95	62,63	18,06	5,57	0,15	2,20	37,20	24,76	17,07	107,20	11,3	4,6
	Apr-04	379	6,3		49,74	59,09	17,30	5,44	0,12	1,65	30,02	22,25	14,77	100,65		
	Jun-04	385	6,6	102	50,60	59,63	18,43		0,13							
	Sep-04				50,91	60,22	18,33		0,10							
	Feb-05	280			50,39	55,45	20,04		0,13							
Pz1	Apr-05														11,0	4,4
	Dec-03	348	6,3		49,54	6,88	63,37	5,28	0,13	2,17	28,04	24,45	14,19	86,59	5,1	0,9
	Apr-04	431	5,9	210	49,68	8,60	63,33	5,58	0,13	2,04	25,74	22,07	12,34	99,65		
	Jun-04	393	6,5	119	49,85	41,09	38,60		0,14							
	Oct-04	463	6,0		48,24	48,38	31,02	5,62		2,74	26,83	22,52	13,12	94,47		
Pz2	Feb-05	268			48,46	43,72	32,89		0,13						7,2	4,0
	Apr-05														7,7	2,9
	Dec-03	293	6,4		40,46	18,37	42,48	7,18	0,09	4,38	17,57	23,96	10,21	53,41		
	Apr-04	347	5,9	170	41,98	7,76	50,57	7,06	0,12	3,84	15,95	20,64	8,07	57,37		
	Jun-04	354	5,8	128	41,88	8,51	49,04		0,10							
Pz3	Oct-04	353	6,0		41,98	10,19	44,32	7,53		3,86	16,25	23,39	9,08	55,17		
	Feb-05	221			41,70	14,07	40,60		0,11							
	Dec-03	380	6,3		51,98	63,31	19,17	5,39	0,12	1,58	28,14	24,12	16,96	86,93		
	Apr-04	452	6,1	220	51,23	59,93	19,27	6,24	0,12	1,58	26,68	23,85	15,67	90,75		
	Jun-04	385	6,2	129		58,31	19,03									
Pz4	Oct-04	414	6,1		54,88	49,80	17,23	5,32	0,11	1,47	22,38	22,70	13,55	78,82		
	Feb-05	263			52,46	54,10	18,61									
	Dec-03	235	6,6		25,87	11,08	25,28	8,11	0,08	2,11	14,81	20,13	8,33	40,00	9,6	6,1
	Apr-04	308	6,3		31,73	23,20	17,15	7,89		2,57	14,73	19,97	8,18	44,82		
	Jun-04	285	6,7	126	34,82	29,30	15,29		0,08							
	Oct-04	306	6,1		36,31	30,28	14,87	6,62		2,25	14,84	20,24	8,27	45,51		
	Feb-05	191			33,65	25,14	18,27		0,10						8,9	4,4
	Apr-05															

### 1.3 – Perspectives

La perte de la capacité dénitrifiante de l'horizon altéré lié à la mise en place du pompage ne pose pas de problème particulier (actuellement) pour l'exploitation du site en eau potable. En effet, l'existence à grande profondeur d'une ressource en eau exempte de nitrates permet la dilution des eaux fortement anthropiques et donc l'acheminement d'une eau répondant aux normes de qualité dans le réseau d'eau potable. Au niveau environnemental, il s'agit tout de même d'une modification du milieu avec un changement de conditions oxydo-réductrices dans certaines zones. Bien que le ruisseau et la tourbière situés en fond de vallée semblent déconnectés de l'aquifère exploité, une possible influence des modifications chimiques de l'aquifère sur ces derniers ne peut être exclue (Geoarmor, 2000).

Comme attendu dans le cadre d'une séquence redox classique en profondeur, l'eau pompée à 109 m de profondeur sur le site a une concentration faible en nitrates permettant la dilution des eaux de surface. A l'opposé, les concentrations observées en chlorures (150 à 200mg/L) et en sulfates (100mg/L) sont plutôt exceptionnelles pour des aquifères bretons. De façon à mieux connaître l'origine de la forte salinité de cette eau, une analyse de  $^{14}\text{C}$  a été réalisée. Les résultats indiquent un âge ancien d'environ 10400 ans (Geoarmor, 2002). Cet âge peut être considéré comme l'âge minimal de l'eau, des mélanges et dilutions par les circulations d'eau postérieures ayant pu avoir lieu. 3 piézomètres de même profondeur ont été implantés sur le site pour l'étude de cette masse d'eau profonde et ancienne (Figure 21). L'hétérogénéité présente dans l'horizon altéré et mise en évidence dans l'article précédent, semble aussi à cette profondeur un paramètre important dans le contrôle de la chimie des eaux. Alors qu'un des nouveaux puits (Pz6) présente une conductivité de plus de  $2000\mu\text{S.cm}^{-1}$  et des concentrations dépassant les 600mg/L en chlorures, les deux autres puits présentent des concentrations moindres ne dépassant pas les 150mg/L en chlorures. L'analyse de l'eau prélevée au niveau de Pz6 a permis de mieux caractériser cette forte salinité et d'en rechercher l'origine :

- interaction prolongée eau/roche liée à une circulation lente de l'eau dans le milieu et la dissolution des minéraux ?
- influence des inclusions fluides (liquides emprisonnés dans les minéraux lors de leur formation et pouvant présenter des salinités très élevées jusqu'à 25 ‰ - Nordstrom *et al.*, 1989) ?

- influence de la microporosité des roches ? Un fluide météorique ou une eau de mer liée à une transgression a rempli l'ensemble de la macro (fractures) et microporosité de la roche. Suivant la vitesse de circulation dans la macroporosité le fluide en circulation peut être soit identique à celui de la microporosité (circulation faible) soit plus ou moins influencé par cette microporosité.

Les résultats de l'analyse du  $\delta^{11}\text{B}$  indiquent une origine marine de cette eau : valeur mesurée de +33,2‰, soit un mélange entre une eau de mer (+39,5‰) avec une légère contribution des interactions eau/roche qui sont caractérisées par des valeurs faibles (Vengosh and Spivack, 1999). Il semble donc que la dernière hypothèse (microporosité) soit à privilégier dans ce cas avec une ancienne circulation d'eau marine. L'hétérogénéité des concentrations observées entre les différents puits profonds ne peut pas, sur ce site, être attribué à des vitesses de circulations différentielles : en effet le puits Pz6 qui présente les concentrations les plus fortes est aussi celui qui présente le débit au soufflage le plus important ce qui devrait donc laisser peu de temps à la microporosité pour influencer la concentration de l'eau qui circule. Cette hétérogénéité semble plutôt devoir être rattachée à une connectivité plus ou moins forte de la microporosité avec la fracture productive.

L'influence de cette eau profonde sur la géochimie des eaux plus superficielles devra être contrainte. En effet, la norme de potabilité pour les chlorures est fixée à 250mg/L (décret 2001-1120 modifié), la présence de cette masse d'eau à 600mg/L proche de l'exploitation peut faire craindre un dépassement de la norme pour cet élément. Il est donc essentiel pour préserver la ressource en eau potable du bassin-versant du Vau-Reuzé de comprendre comment circule cette eau profonde et d'en contraindre sa possible influence.

## 2 – Ploemeur (56)

### 2.1 – Résumé de l'article présenté

Le site de Ploemeur fait parti des sites où de forts débits ( $80\text{m}^3/\text{h}$ ) à grande profondeur (100m) ont été mis en évidence. Ce site exploité depuis 1991 est exceptionnel par le suivi qui y est réalisé et les études mises en place. Site de recherche privilégié de l'ORE  $\text{H}^+$  (Observatoire de recherche en environnement, réseau de sites hydrogéologiques, piloté par P. Davy), de nombreuses études en vue de la caractérisation et la compréhension physique, chimique et hydrogéologique de l'aquifère y sont réalisées. Les objectifs de l'étude réalisée au cours de cette thèse sont d'identifier les processus à l'origine des changements biogéochimiques observés depuis la mise en exploitation du site dans le puits pompé principal PE (article fig. 2 et Figure 22).

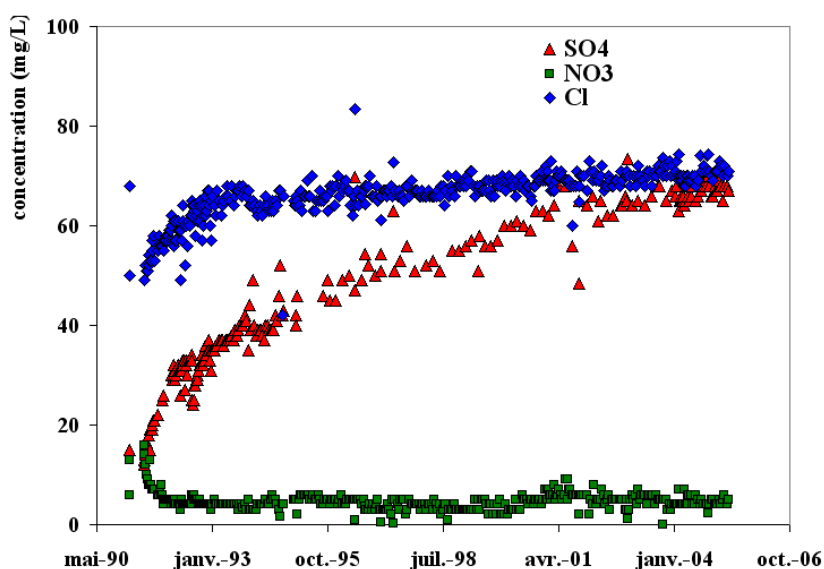


Figure 22 : Evolution des concentrations en chlorures, nitrates et sulfates (en mg/L) dans le puits exploité

L'étude hydrochimique du site, réalisée au travers de 7 campagnes d'échantillonnage globales s'étalant de 1996 à 2003 et du suivi continu par la municipalité de l'eau pompée, a permis la mise en évidence de trois groupes d'eau distincts (Figure 23):

- le groupe I : regroupe les puits situés sur la zone de pompage au droit de la faille d'orientation N20 ou de sa faille conjuguée (N150). Les concentrations en nitrates observées dans les eaux prélevées sont inférieures à  $5\text{mg/L}$  et celles en sulfates

toujours supérieures à 60mg/L. Les puits les moins profonds (MF1 et MF2 à 25m), échantillonnant la zone altérée, appartiennent à ce groupe.

- le groupe II : il est situé à l'est de la zone de pompage et présente des caractéristiques d'anthropisation forte avec des teneurs en nitrates dépassant les 70mg/L. A noter tout de même une légère tendance à la baisse de ces teneurs en nitrates ces dernières années.
- le groupe III : à l'ouest de la zone comprend des puits dont la chimie est proche de celle classiquement observée dans des milieux cristallins sans influence anthropique exagérée. L'autre caractéristique de ce groupe est sa grande stabilité chimique au cours du temps.

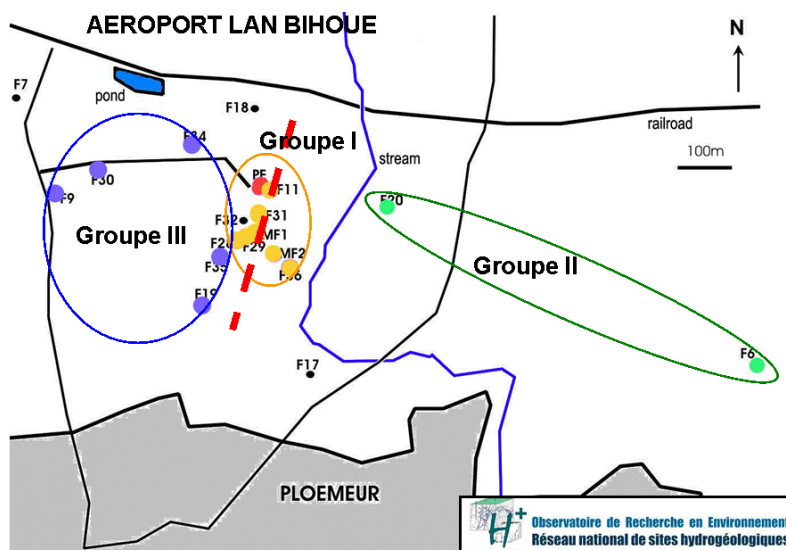


Figure 23 : Les trois groupes d'eau mis en évidence sur le site de Ploemeur par l'analyse hydrochimique globale. La ligne pointillée représente la direction de la faille N20 présente sur le site.

Sur ce site trois conclusions majeures ont été faites :

- à Ploemeur, le modèle classique des aquifères fracturés tel que présenté en début de cette partie (Partie I -Chapitre I -2) est difficilement applicable. Sur ce site la stratification semble plus horizontale (avec les trois groupes répartis spatialement) que verticale. De plus, au niveau de la zone de pompage (groupe I), la stratification verticale mise en évidence est inverse de celle attendue dans les milieux souterrains. En effet, classiquement, plus la profondeur est importante plus les conditions

deviennent réductrices or sur ce site ce sont les points les plus superficiels (MF1, MF2) qui présentent les conditions les plus réductrices alors qu'en profondeur (F28 à 70m ou F35) les eaux sont plutôt de type oxydantes (présence de nitrates).

- dans les puits du groupe I une évolution en trois stades a été démontrée avec en premier lieu (1) une consommation de l'oxygène, (2) une dénitrification par oxydation de la pyrite aboutissant à une faible concentration en nitrates et des teneurs en sulfates élevées et (3) un emballement de la réaction avec une oxydation des pyrites par l'action du  $\text{Fe}^{3+}$  en solution conduisant à des teneurs en sulfates très fortes.
- la mise en service du pompage sur le site a conduit non seulement à une redistribution des flux mais aussi de leur vitesse. Il est clairement établi que la dénitrification est liée à la mise en service du pompage (évolution antagoniste des nitrates et des sulfates, renouvelée lors de la mise en route d'un nouveau pompage) (article Fig.2). Bien que le système semble avoir atteint un certain équilibre (la concentration en nitrates est plus ou moins stabilisée), les concentrations en sulfates et en chlorures continuent d'augmenter. L'augmentation des teneurs en sulfates pourrait être liée à la mise en place de l'étape 3 de l'oxydation des sulfures (oxydation par le fer) alors que l'augmentation des concentrations en chlorures (éléments constitutifs de certains engrais et fertilisants) peut indiquer une influence anthropique et donc un apport de nitrates de plus en plus importante conduisant à une production de sulfates par dénitrification couplée à l'oxydation des sulfures plus grande.

## 2.2 – Oxido-reduction sequence related to flux variations of groundwater from a fractured basement aquifer (Ploemeur area, France)





Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Applied Geochemistry 21 (2006) 29–47

**Applied  
Geochemistry**

[www.elsevier.com/locate/apgeochem](http://www.elsevier.com/locate/apgeochem)

## Oxido-reduction sequence related to flux variations of groundwater from a fractured basement aquifer (Ploemeur area, France)

C. Tarits <sup>a,\*</sup>, L. Aquilina <sup>b</sup>, V. Ayraud <sup>b,c</sup>, H. Pauwels <sup>c</sup>, P. Davy <sup>b</sup>,  
F. Touchard <sup>b</sup>, O. Bour <sup>b</sup>

<sup>a</sup> IUEM, UMR CNRS 6538, Université de Bretagne Occidentale, 6 Avenue Le Gorgeu, C.S. 93837, F-29238 Brest Cedex 3, France

<sup>b</sup> CAREN – Géosciences Rennes, UMR 6118, Rennes, France

<sup>c</sup> BRGM Water Department, B.P. 6009, 45060 Orléans Cedex, France

Received 26 July 2004; accepted 7 September 2005

Editorial handling by W.M. Edmunds

Available online 18 November 2005

### Abstract

This paper focuses on the chemical evolution of water during the exploitation of a fractured aquifer in a NO<sub>3</sub>-rich agricultural environment. During a ten year period, both production rate and chemical parameters were continuously measured in tap water obtained from a deep-water plant in Brittany, France. Changes in SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> were observed after pumping was initiated. Nitrate concentration decreased during the first 200 days and then stabilized at ~5 ± 1 mg/L, while SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration increased rapidly over this period and then showed a steady state increase (0.01 mg/L/day). These changes are attributed to the development of equilibrium between the physical flow parameters and the chemical kinetics of autotrophic denitrification processes that occur in the pyrite-bearing fractures.

The chemical characteristics of the groundwaters collected in 18 wells located around the site allow identification of two different areas. One is weakly influenced by pumping and is characterized by high NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations and a short residence time. The second area is directly related to the main pumped well, and characterized by reduced NO<sub>3</sub><sup>-</sup> levels combined with an increased SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> production, resulting from the denitrification processes in the pyrite-bearing fractures. Over the last few years, a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> increase unrelated to denitrification has been recorded in some wells. Based on the NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Fe concentrations, this is attributed to oxidation of S minerals, coupled to Fe<sup>III</sup> reduction. Exploitation of the aquifer has led to a rapid transfer of the waters within the deep fractures. Their high velocities strongly control the chemical parameters and have led to a redox sequence that has promoted S oxidation, coupled with (1) O<sub>2</sub>, (2) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and (3) Fe reduction.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Over the past few decades, discharges of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> from drains or shallow wells have been increasing due to anthropogenic inputs (Jordan et al., 1997).

\* Corresponding author.

E-mail address: [Corinne.Tarits@univ-brest.fr](mailto:Corinne.Tarits@univ-brest.fr) (C. Tarits).

Correlations between anthropogenic inputs, fertilizer application, cultivation of N-fixing crops, and groundwater and river water pollution have been studied by numerous authors (e.g. Hill, 1978; Osborne and Wiley, 1988; Mason et al., 1990; Jordan and Weller, 1996). The spatial distribution of groundwater quality is not only related to groundwater contamination aspects. It also depends on water pathways, residence time, and thus on the soil and aquifer hydraulic properties (Grambell et al., 1975; Spalding and Exner, 1993; Brenner and Mondok, 1995; Martin et al., 2004). In regions of crystalline rocks such as Brittany in northwestern France, tap water is traditionally supplied from shallow wells or surface water reservoirs. Interest in production requirements from deep-water sources has increased because of growing concern about agricultural groundwater contamination problems. However, the silicate bedrock contains small aquifers that are usually located in the fracture system of the basement. Both large porous fractures and a high connectivity are required for the development of a large and sustainable water resource. Although fractured systems commonly do not provide large water flow, large fractured zones enhance their permeability (Aquilina et al., 2004). Understanding the aquifer behavior is crucial for its management, basically to prevent any possible contamination from the anthropogenic surface activities after several years of exploitation. Understanding the physics and the chemistry of fractured aquifers illustrates several problems that are mainly related to fluid flow heterogeneity and their relation with biochemical processes.

Both  $\text{NO}_3^-$  consumption due to biogeochemical processes and long-term changes in  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  have been reported in several aquifer studies (Howard, 1985; Kölle et al., 1985; Mariotti, 1986; Mariotti et al., 1988; Frind et al., 1990; Postma et al., 1991; Smith et al., 1991; Engesgaard and Kipp, 1992; Korom, 1992; Böhlke and Denver, 1995; Puckett et al., 1999; Puckett and Cowdery, 2002; Pauwels et al., 2001; Koenig and Liu, 1996). Understanding both  $\text{NO}_3^-$  transport through basement fractures and its consumption due to biogeochemical processes within the fractures is a key issue in evaluating the long term effects of N-application on groundwater quality. Nitrate is available from natural sources (nitrification) or as a constituent in fertilizers. Aquifer redox conditions that control  $\text{NO}_3^-$  removal and all other redox reactions may be described by characteristic redox species (C, N,

O, S, Fe, Mn) (Champ et al., 1979; Berner, 1981; Postma et al., 1991; Stumm and Morgan, 1981). When N removal is associated with  $\text{SO}_4^{2-}$  production the process involved is biochemical autotrophic denitrification (Stumm and Morgan, 1981; Mariotti, 1986; Rödelberger, 1989; Pauwels et al., 2000). Even, when low contents of organic material are present either in dissolved or solid forms, chemolithotrophic bacteria such as *Thiobacillus denitrificans* may use reduced S compounds such as pyrite to reduce  $\text{NO}_3^-$  and produce  $\text{SO}_4^{2-}$ , gaseous  $\text{N}_2$  and  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (Rödelberger, 1989; Frind et al., 1990; Postma et al., 1991; Böttcher et al., 1990). The water chemistry evolution of redox-dependant species depends on both the availability of the electron donors in the solid phase or in the groundwater, and the presence of electron acceptors. Electron acceptors such as  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and potentially  $\text{SO}_4^{2-}$  are usually transported by water. The potential electron donors that are thermodynamically able to reduce  $\text{NO}_3^-$  are organic matter, pyrite and Fe(II)-silicates (Postma et al., 1991; Chapelle et al., 1995; Tesoriero et al., 2000; Böhlke et al., 2002; Puckett and Cowdery, 2002). In natural systems, Mn(III, IV) and Fe(III)-oxides are subject to reductive dissolution. For instance, dissolution of Fe(III)-oxides is markedly enhanced by reducing agents (Hering and Stumm, 1990). Therefore,  $\text{MnO}_2$  and Fe(III)-solids may also be associated with the redox processes, although they are solid oxidizers.

In fractured rocks with very low matrix permeability, such as crystalline rocks, fluid flow is often very heterogeneous and located in few fractures (Neretnieks, 1985; Bour and Davy, 1997). Incompatible reactions may occur juxtaposed in the same system, depending on the permeability of the medium (Moncaster et al., 2000). Pumping from a fractured aquifer will force waters through fractures toward the wells and thus change the fluid velocity and possibly the water flow path. In this case, it is difficult to apply classical hydrogeological theories that are based on an equivalent porous medium.

In this paper, new information is provided on the changes observed in groundwater chemical composition, particularly  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and Fe contents, which are related to the development of a deep water reservoir in a fractured system at Ploemeur in Brittany, NW France. This paper reviews: (1) the main processes that influence groundwater quality; and (2) the possible relationships that may exist between the chemical composition changes of the

groundwater and the water fluxes induced by pumping development.

## 2. Geological and hydrogeological settings

The deep-water plant of Ploemeur has been exploited as the principal source of tap water for a medium sized city (15,000 inhabitants) since June 20th 1991. Fig. 1(a) shows the study site and a location map of the wells. The annual water production is about  $10^6$  m<sup>3</sup>. The net recharge is about 0.7 m/a (Touchard, 1999). The site is located on a 2.5 km<sup>2</sup> watershed, with an average elevation of 25 m above sea level. This area includes three types of land uses: Lorient domestic airport, farms, and the town of Ploemeur. Sixty percent of the watershed surface is dedicated to agricultural land use such as dairy livestock production and cropland (mostly vegetables and corn). Overall, about 50 kg N/ha of fertilizer was applied to the soil across this area in 1995 (Roussel and Gallat, 1996).

The geology of this part of southern Brittany is characterized by the South-Armorican Shear Zone. This structure is a NE trending shear zone that extends for several hundred kilometers along the southern border of French Brittany. The development of this structure was accompanied by intense tectonic activity that strongly fractured the formations. In the study area, there is a flat-lying contact between massive granites and surrounding mica schists. This contact zone consists of alternate sub-horizontal units mainly made up of granites, micaschists or pegmatites. These formations are strongly weathered at the surface down to a depth of about 35 m. Below the weathered zone, the rocks show variable degrees of fracturing. The main fracture zones correspond to a major hydraulic path and coincide with a pegmatite-rich area (Fig. 1(b)). The production zone extends perpendicular to the Southern Armorican Shear Zone along a 20°N striking fault that crosscuts the older shear structures.

Eighteen boreholes were drilled in the study area in 1990 to a depth of 70–125 m to find a new reservoir to satisfy the local need for tap water. Three of these boreholes are now pumped wells (solid square in Fig. 1(a)) and the others are used as observation wells. Two shallow boreholes, MF1 and MF2 (35 m depth), are also used as observations wells in the weathered domain (Fig. 1(a)). The local geology was studied from drill cuttings obtained from the 18 boreholes (Fig. 1(a)), and from cross sections

exposed along the sea-shore. The schematic representation of six boreholes is presented in Fig. 1b. Tap water has been extracted from one main pumped well, PE since June 1991. During the first 417 days, the tap-water production rate was close to about 80 m<sup>3</sup>/h and then increased to about 120 m<sup>3</sup>/h with the addition of two new pumping wells, F29 and F31. After 417 days, the production was maintained at around 120 m<sup>3</sup>/h with peaks of up to 170 m<sup>3</sup>/h during summer (Fig. 2).

Predicting flow paths and velocities in a fractured medium is difficult due to the unknown complex geometry of the fracture network and the wide range of densities, lengths, and apertures of the fractures (Neretnieks, 1985). Since 1991, when exploitation began, a series of piezometric measurements at different intervals have been made in the 18 wells to construct the 3D piezometric surface of the aquifer. The maximum drawdown depression is located in the pumped well zone and its extension has increased with time, indicating that the local recharge does not balance the pumped volumes.

Constant-rate pumping tests have been performed primarily to study hydraulic properties of the fractured zone on different scales. The analyses focused specifically on the scale dependence of the hydraulic parameters. The area directly connected to the pumped wells, which extends along the 20°N striking fault, was about  $250 \times 10^4$  m<sup>2</sup>. Transmissivity remained constant regardless of distance to the pumping well with values around  $1.5 \times 10^{-3}$  m<sup>2</sup>/s. The storage coefficient, however, decreased by one order of magnitude with the distance to the well pumped during the hydraulic test. A complete interpretation of these results, incorporating a generalized version of the Theis/Jacob model to non integral flow dimension (Barker, 1988), is presented elsewhere (Le Borgne et al., 2004).

## 3. Data collection and experimental methods

Two different geochemical surveys were performed at the Ploemeur site after groundwater exploitation began:

- (1) In the PE pumping well, production rate and electrical conductivity (EC) were recorded, and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations and alkalinity were determined every 10 days to monitor the quality of tap water delivered to the

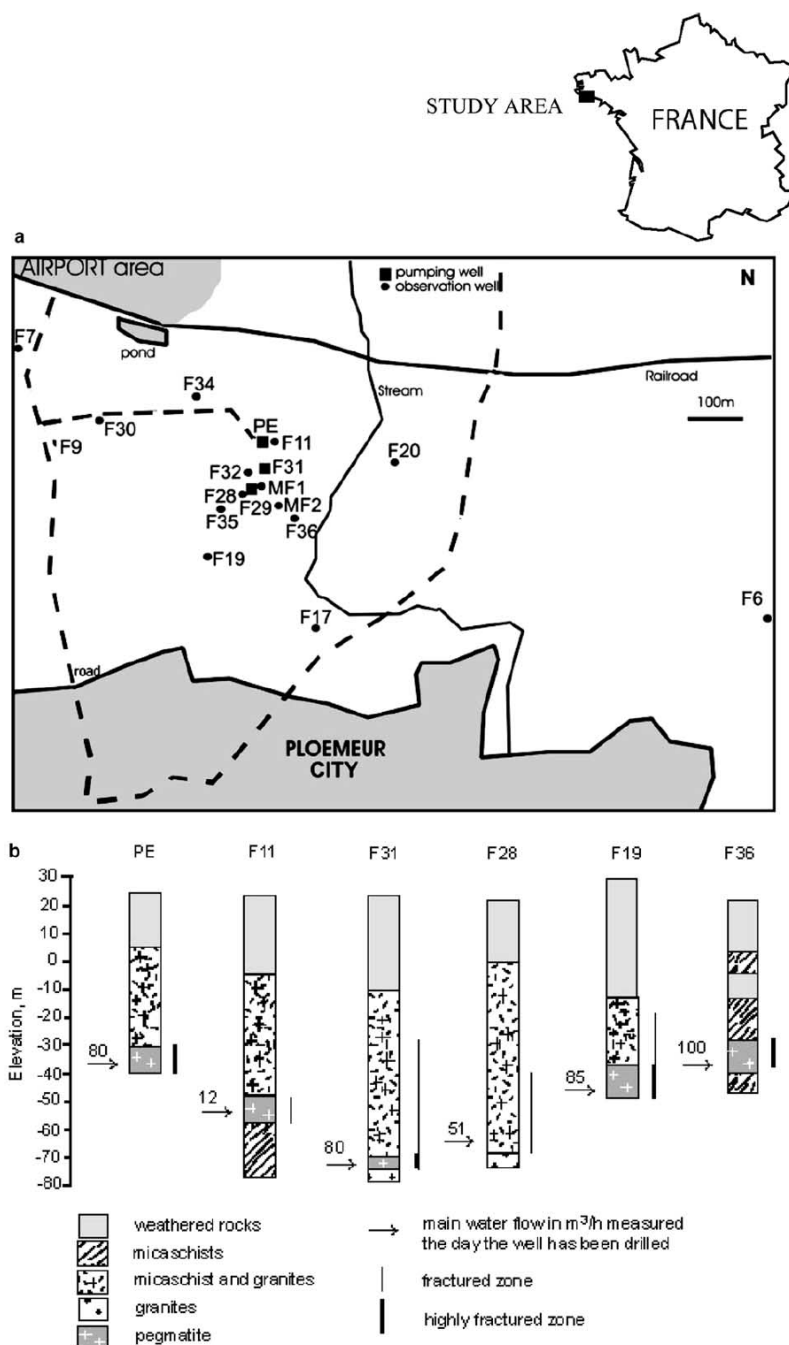
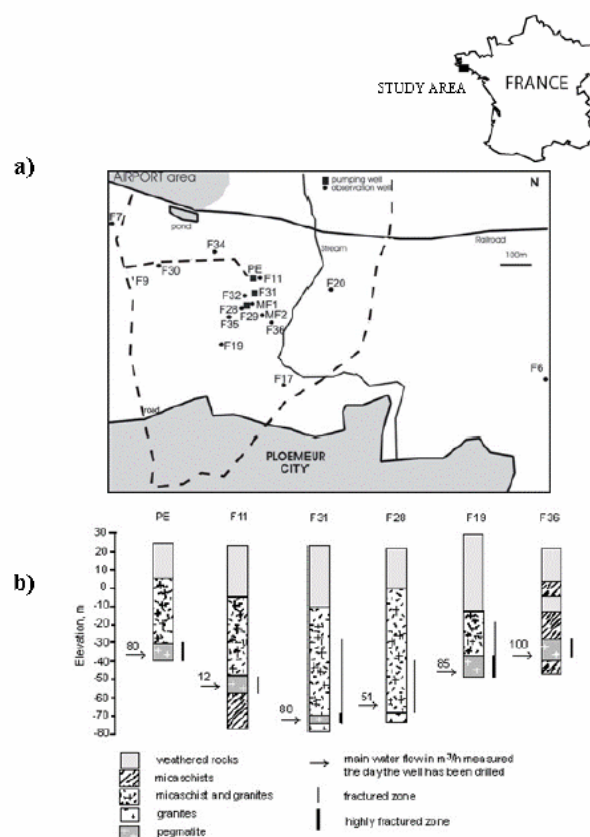


Fig. 1. (a) Pumped wells (solid squares) and observation wells (solid circles) at the Ploemeur site, France. Lorient domestic airport and Ploemeur city are also indicated. (b) Typical geological logs showing units from selected wells. Arrows indicate the location of mean water inflow for each well in m<sup>3</sup>/h. Each value of the mean water flow corresponds to a measurement made during drilling.

about 50 kg N/ha of fertilizer was applied to the soil across this area in 1995 (Roussel and Gallat, 1996).

The geology of this part of southern Brittany is characterized by the South-Armorican Shear Zone. This structure is an N-E trending shear zone that extends for

several hundred of kilometers along the southern border of French Brittany. The development of this structure was accompanied by intense tectonic activity that strongly fractured the formations. In the study area, there is a flat-lying contact between massive granites and surrounding



**Figure 1 :** (a) - Pumped wells (solid squares) and observation wells (solid circles) at the Ploemeur site, France. Lorient domestic airport and Ploemeur city are also indicated. (b) - Typical geological logs showing units from selected wells. Arrows indicate the location of mean water inflow for each well in m<sup>3</sup>/h. Each value of the mean water flow corresponds to a measurement made during drilling.



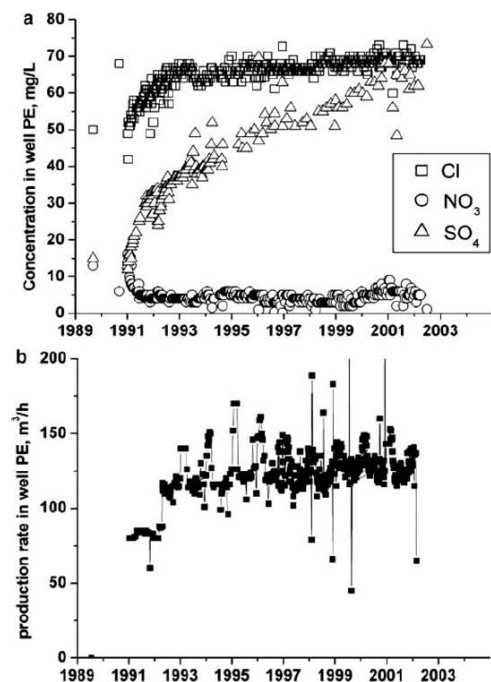


Fig. 2. (a) Concentrations of  $\text{Cl}^-$  (squares),  $\text{SO}_4^{2-}$  (triangles) and  $\text{NO}_3^-$  (circles) in the groundwater extracted from the main pumped well, PE, from February 1991 to September 2002. (b) Production rate of PE from February 1991 to September 2002.

water plant. Five chemical analyses were also made for the major and trace elements in PE between 02/19/91 and 02/06/95.

- (2) In 15 wells (which correspond to 29 sites at different depths in the either pumped or observation wells) in the Ploemeur catchment, water samples were collected over 7 field campaigns (from June 1996 until December 2003).
  - (1) Long-term monitoring: Chemical analyses of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations, and Total alkalinity every 10 days and the 5 chemical analyses of PE were performed by the CGI laboratory ("Centre de Génie Industriel", Guidel, France) according to French standard methods, which comply with the French laws on drinking water quality.
  - (2) Geochemical sampling: The 7 sampling campaigns were carried out in June 1996, September 1996, February 1997, May

1997, October 2001, December 2002 and December 2003. A two-holed automatic groundwater sampler was used to collect water samples at predefined depths in observation wells. Sampling depth corresponds to the location of water inflows identified during drilling and further observed through diagraphy. The sampling depth is indicated in Table 1. For the pumped wells, water was directly sampled at the pump tap. A minimum of two samples were collected at each location. One sample (250 mL) was collected for major ion analyses. This sample was divided into two sub-samples and filtered on site through a  $0.2 \mu\text{m}$  mesh sieve. All samples for cation and trace element analyses were acidified with 2 mL of 2 N ultrapure  $\text{HNO}_3$  and stored in PTFE bottles, rinsed twice with double-distilled acid and in ultrapure water.

Water temperature, pH, and salinity-conductivity were measured in the field at each location. Total alkalinity (Alk.) was determined by  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.04 N) titration within a few hours after collection. Electrical conductivity and temperature were measured using a WTW Conductivity Meter LF196, equipped with a TetraCon 96–1.5 electrode. The pH was measured using a WTW pH 320 instrument, equipped with a pH-combined electrode with integrated temperature sensor, SENTEX 97T. Major ions and selected trace elements were analyzed, several days after each field experiment.  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{Br}^-$  concentrations were measured using ion-chromatography (DIONEX DX-100), and  $\text{SiO}_2$  and  $\text{F}^-$  by colorimetry (HACH DR-4000 spectrophotometer). Calcium $^{2+}$ , Mg $^{2+}$ , Na $^+$ , K $^+$ , Fe $_{\text{total}}$ , Al $_{\text{total}}$ , Mn $^{2+}$ , Si $^{2+}$  and Ba $^{2+}$  concentrations were measured using an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES) (ISA Jobin-Yvon JY 70 Plus) in the LARAAH laboratory (Laboratoire de Recherches Appliquées Atmosphère-Hydrosphère) for the 1996 and 1997 campaigns, and for the 2001–2003 campaigns using an inductively coupled plasma mass-spectrometer (ICP-MS) (HP-4500) in the Geosciences Laboratory (Bouhnik-Le Coz et al., 2001). All resulting cation–anion charge balances are within 10%, with most samples lying within 5%. Precision based on triplicates is better than 3%, except for alkalinity and  $\text{SiO}_2$  analyses which were 8% and 5%, respectively.

Table 1  
Chemical data for wells from Ploemeur site

Well	Date	Sampling depth (m)	T (°C)	Cond. (µS/cm)	pH	Alk. (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	Br <sup>-</sup> (mg/L)	F <sup>-</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Fe <sub>total</sub> (µg/L)	Al <sub>total</sub> (µg/L)	Mn <sup>2+</sup> (µg/L)	Sr <sup>2+</sup> (µg/L)	Ba <sup>2+</sup> (µg/L)	<sup>3</sup> H (TU)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>		
F6	June 96	45	13.0	477	5.5	18.3	71.9	131.0	32.7	18.7		5.2	19.5	37.6	14.7								0.2		0.52	
	Sept. 96	60	13.3	477	5.4	19.5	57.4	104.0	30.4	20.7		6.5	20.4	41.6	16.7	4.0	37.0	19.6	100.0	95.0			0.3		0.72	
	Feb. 97	60		446	5.4	12.2	54.9	111.0	28.5	17.4		5.7	18.4	39.5	15.3	b.d.	31.9	3.0	90.3				0.3		0.72	
	May 97	45	13.7	487	5.2	15.9	64.5	114.0	35.1	20.7	0.17	0.33	6.3	17.7	40.6	13.9	b.d.	100				7.0	0.3	0.0026	0.63	
	Oct. 01	37	12.8	359	5.4	14.6	66.4	86.5	35.2	22.0			5.1	14.8	36.6	12.4	38.7	13.3	7.1	131.7	55.9			0.4	0.55	
F20	Dec. 02	37	12.5	381	5.9	19.5	58.5	71.4	29.7			4.5	13.8	33.4	10.2											
	June 96	50	13.9	510	5.8	24.4	78.8	170.0	13.3	24.4		4.1	25.2	42.1	12.4		b.d.	190	35.5	68.0	73.0		0.1		0.53	
	Sept. 96	50	12.9	431	5.7	19.5	52.4	87.0	27.7	28.3		4.7	19.0	43.0	12.2								0.3		0.82	
	Feb. 97	60	13.8	458	5.5	17.1	62.1	118.0	23.8	17.8	0.19	0.46	5.1	19.1	42.6	11.4	b.d.	21.7					0.2	0.0031	0.69	
	Oct. 01	55	12.8	297	5.7	14.6	61.3	81.4	21.1	25.0		4.1	20.2	35.2	11.7	59.1	4.9	29.7	131.7	51.9			0.3		0.54	
F9	June 96	95	13.5	269	5.7	24.4	49.5	42.6	13.5	17.1		3.7	7.7	28.2	5.9								0.3		0.57	
	Sept. 96	70	12.5	257	5.6	19.5	39.5	36.1	14.0	20.4		4.1	7.3	31.0	6.3	115.0	600	170	35.0	42.0			0.4		0.79	
	Feb. 97	70		245	5.7	19.5	35.6	36.5	12.4	17.4		3.7	6.4	30.0	5.9	b.d.	18.2	0.7	33.2			8.5	0.3		0.84	
	May 97	70	13.2	255	5.6	18.3	42.6	40.9	13.9	12.8	0.16	0.49	3.8	6.1	29.8	4.8	b.d.	0.7					0.3	0.0038	0.70	
	Oct. 01																									
F30	Dec. 02	67	12.0	261	5.7	19.5	49.8	37.6	11.5	21.0		5.8	7.3	32.5	6.3	19.1	3.0	2.7	65.8	31.5			0.3		0.65	
	June 96	75	13.4	234	5.6	12.2	48.0	39.0	5.0	9.6		4.0	4.0	25.4	5.4								0.1		0.53	
	Sept. 96	80	14.0	237	5.8	19.5	39.6	35.8	6.0	18.3		4.1	5.4	32.4	5.2	5.0	100	170	24.0	32.0			0.2		0.82	
	Feb. 97																									
	May 97	80	13.7	236	5.7	17.1	44.0	39.6	7.6	15.5	0.17	0.28	3.9	4.9	33.3	4.5	b.d.	4.3					0.2	0.0039	0.76	
F34	Oct. 01	11	14.2	314	5.7	13.4	63.9	29.1	9.6	19.0	0.08	3.8	6.4	39.3	7.4		3.1	9.9	58.4	33.4			0.3	0.0013	0.61	
	Dec. 02																									
	June 96	100	14.1	301	5.8	24.4	56.0	59.2	5.4	23.0		3.8	9.1	32.4	6.0								0.1		0.58	
	Sept. 96	60	14.2	298	5.9	29.3	47.0	46.5	7.8	23.4		4.6	9.6	36.5	7.6	15.0	8.0	13.0	42.0	34.0			0.2		0.78	
	Feb. 97	70	13.5	289	5.9	23.2	56.4	41.7	11.2	21.9	0.18	0.31	4.4	8.4	36.6	6.0	38.5	5.7					0.3	0.0032	0.65	
F19	Oct. 01																									
	Dec. 02	75.5	2.8	324	6.1	26.8	52.4	33.1	8.8	26.0		3.9	8.5	37.3	7.1	17.9	3.2	1.6	71.4	25.6			0.3		0.71	
	June 96	80	13.7	308	5.9	24.4	63.5	50.0	6.1	31.1		3.2	8.4	32.2	6.6								0.1		0.51	
	Sept. 96	75	12.7	303	5.8	29.3	51.6	43.3	7.2	31.3		6.7	9.2	37.7	5.8	2.0	9.0	14.0	36.0	31.0			0.2		0.73	
	Feb. 97	70		292	5.8	26.8	47.3	43.1	6.0	27.2		3.6	8.3	37.8	5.6	b.d.		0.1	34.7				0.1		0.80	
F35	May 97	75	13.4	301	5.6	24.4	55.2	41.7	8.6	31.3	0.19	0.35	3.6	7.3	37.4	4.5	b.d.					8.5	0.2	0.0034	0.68	
	Oct. 01	20	13.9	341	5.9	21.9	56.2	34.6	6.3	33.0	0.05		3.3	8.8	41.0	6.6		1.8	2.6	67.8	26.0			0.2	0.0009	0.73
	Dec. 02																									
	June 96	100	14.1	332	6.0	48.8	76.5	18.8	9.6	32.4		4.8	10.7	35.8	6.2								0.5		0.47	
	Sept. 96	125	13.3	315	6.0	34.2	56.3	18.9	15.3	34.0		5.8	10.7	39.0	6.6	785.0	420.0	18.0	42.0	48.0			0.8		0.69	
F36	Feb. 97																									
	May 97	60	14.3	306	5.9	29.3	65.2	24.3	11.4	32.0	0.22	0.48	4.6	9.3	39.3	5.1	b.d.						0.5	0.0034	0.60	
	Oct. 01																									
	Dec. 02	100	13.1	380	6.4	34.2	100.0	28.0	14.5	37.0		4.2	12.1	7.7	23.9	1.9	2.3	88.5	40.3				0.5			
	June 96	50	14.2	593	6.8	67.1	62.0	b.d.	189.0				5.9	30.8	45.1	22.9										0.73

[illegible]



(continued on next page)

Well	Date	Sampling depth (m)	T (°C)	Cond. (µS/cm)	pH	Alk. (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	SiO <sub>2</sub> (mg/L)	Br <sup>-</sup> (mg/L)	F <sup>-</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Fe <sub>total</sub> (µg/L)	Al <sub>total</sub> (µg/L)	Mn <sup>2+</sup> (µg/L)	Si <sup>2+</sup> (µg/L)	Ba <sup>2+</sup> (µg/L)	<sup>3</sup> H (TU)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	
Sept. 96	55	14.6	384	6.2	46.4	52.0	9.0	51.5	32.0				4.8	14.8	43.2	12.8	5.0	13.0	17.0	57.0	12.0			5.7		0.83
Sept. 96	70	14.9	363	6.2	53.7	53.8	10.7	41.1	32.6				4.1	13.1	40.5	11.5	b.d.	12.0	19.0	52.0	9.0			3.8		0.75
Sept. 96	80	15.0	341	6.2	48.8	53.3	13.3	29.6	35.4				4.0	11.9	39.2	10.3	155.0	126.0	25.0	48.0	11.0			2.2		0.74
Feb. 97	40	31.9		6.1	39.0	51.6	21.8	16.8	31.6				3.7	9.8	38.0	8.1	b.d.	22.0	0.1	43.8				0.8		0.74
May 97	40	15.2	357	6.8	43.9	58.6	14.9	43.4	31.7		0.21	0.42		4.3	11.8	41.1	9.4	b.d.	1.8				2.9	0.0036		0.70
May 97	80	14.9	321	6.0	41.5	60.7	24.4	21.6	26.5		0.21	0.38		3.8	9.5	38.5	7.1	b.d.	3.6				0.9	0.0035		0.63
Oct. 01	30	15.5	523	6.3	45.1	56.1	9.9	77.8	34.0		0.12		3.8	21.7	47.8	18.2	b.d.	1.9	5.1	149.1	10.7			7.9	0.0021	0.85
Oct. 01	40	15.8	616	6.3	54.9	55.5	3.2	120.1	35.8		0.13		4.2	27.0	50.9	23.8	b.d.	0.8	6.8	183.6	7.5			37.5	0.0023	0.92
Oct. 01	45	15.6	592	6.3	50.0	57.1	3.9	108.1	35.4		0.14		4.3	26.3	51.9	23.7	b.d.	0.7	7.4	175.6	7.1			27.7	0.0025	0.91
Oct. 01	50	15.8	464	6.2	45.1	58.1	9.5	55.9	37.0		0.12		3.8	17.6	39.1	15.6	b.d.	0.8	5.0	121.5	8.2			5.9	0.0021	0.67
Oct. 01	70	15.8	385	6.2	41.5	68.2	12.8	28.3	37.0		0.14		3.4	11.3	41.7	10.6	b.d.	0.5	4.7	88.9	8.4			2.2	0.0021	0.61
Oct. 01	85	16.2	389	6.3	46.4	58.3	11.7	28.3	37.7		0.12		3.0	11.2	42.4	10.9	b.d.	0.8	4.9	88.5	7.2			2.4	0.0021	0.73
Dec. 02	32	13.5	437	6.3	36.6	48.7	10.3	177.5					3.6	12.1	42.7	10.5	26.7	2.3	2.8	93.6	13.5			17.3		0.88
Dec. 02	65.5	13.6	388	6.3	46.4	57.9	16.5	26.3					3.6	11.7	42.7	10.0	19.9	1.4	1.2	91.5	12.8			1.6		0.74

During the May 1997 campaign, a selected set of samples was collected for <sup>3</sup>H analyses. Tritium was analyzed at the “Centre de Recherches Géodynamiques” at Thonon-les-Bains by an electrolytic enrichment and the standard method of liquid scintillation counting, with a precision of 0.5 tritium units (TU).

#### 4. Results

##### 4.1. Evolution of the water quality in the pumping well

The data set allows the distinction of two types of changes: (1) long-term variation of chemical composition; (2) short-term variations affecting SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations and alkalinity, which are linked to rapid changes in the production rate.

- (1) Long-term changes: The quality of the groundwater extracted at PE is of the Na-Cl type and has evolved since exploitation began (Table 2). Between 1991 and 2003, electrical conductivity increased by up to 90%, in response to increase of concentrations of all major ion species except NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. The increases of Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + Alk were 91% and 199%, respectively, and those of Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> were 64% and 97%, respectively. Furthermore, a 92% decrease in NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration was also observed. As illustrated in Fig. 2, the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> variations through time are inversely correlated after pumping initiation. During the initial 158 days, the rate of decrease in NO<sub>3</sub><sup>-</sup> was similar to the increase in SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> at 0.06 and 0.07 mg/L/day, respectively. After 158 days, the decline in NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentration ended and stabilized at about 5 ± 1 mg/L, whereas the SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration was still increasing. After 417 days, the increase in SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration also slowed down and reached a steady increase of about 0.01 mg/L/day.
- (2) Short-term variations: Some of the short-term variations were observed at the onset of pumping, whereas others occurred after a change in the pumping rate in the pumped well (PE). Such variations are particularly observable consequent to increase of pumping rate from 80 to 120 m<sup>3</sup>/h after 417 days of exploitation by bringing two new wells (F29 and F31) into production. This induced a decrease in SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentration by 8.0 mg/L along with

Table 2  
Chemical characteristics of water extracted from the main pumped well, PE

	1991			1992	1995	1996		1997		2001	2002
	Feb.	Aug.	Dec.	Apr.	Feb.	June	Sep.	Feb.	May	Oct.	Dec.
EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	266	248	275	293	434	453	432	422	420	491	506
pH	6.4	6.5	6.2	6.2	6.6	6.5	6.7	6.6	6.7	6.8	7.3
Alkalinity (mg/L)	33.0	33.6	34.5	39.0	57.0	67.1	65.9	65.9	63.4	65.9	70.2
$\text{Cl}^-$	50.0	53.0	57.0	61.0	65.0	83.3	64.3	61.4	72.7	64.8	98.6
$\text{NO}_3^-$	13.0	8.0	5.0	4.0	2.0	1.0	3.7	0.4	0.2	2.0	1.1
$\text{NO}_2^-$	0.04	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.						
$\text{SO}_4^{2-}$	15.0	19.0	26.0	31.0	46.0	69.7	54.3	54.4	62.9	48.4	73.4
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.36	0.38	u.d.	0.35	0.40						
$\text{F}^-$	0.09	0.12	0.15	0.17	0.18				0.45		
$\text{Br}^-$									0.25	0.19	
$\text{NH}_4^+$	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.						
$\text{Na}^+$	33.0	33.5	36.0	38.0	42.0	43.6	48.3	84.3	47.7	51.8	54.9
$\text{K}^+$	3.0	3.1	2.7	2.8	4.0	3.9	6.6	5.0	5.1	3.8	4.2
$\text{Ca}^{2+}$	7.2	7.7	8.7	10.2	14.0	15.2	16.1	14.8	15.9	18.6	18.1
$\text{Mg}^{2+}$	6.0	6.7	7.5	8.7	13.0	14.0	16.5	14.8	13.5	16.8	17.1
$\text{SiO}_2$	37.0	33.0	29.0	38.0	32.0		26.4	28.8	29.7	34.7	33.4
$\text{Fe}_{\text{total}}$ ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )						44.0	85.0	b.d.	b.d.	b.d.	58.6
$\text{Al}_{\text{total}}$				7.8			66.0	b.d.		b.d.	1.2
$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	1.2	2.4	5.2	0.62	23.0	69.7	14.7	136.0	314.5	24.2	66.7
$\text{Na}^+/\text{Cl}^-$	0.66	0.63	0.63		0.65	0.52	0.75	1.37	0.66	0.80	0.56
$\text{Br}^-/\text{Cl}^-$								0.003	0.003		

Units are mg/L unless indicated. The resulting cation–anion charge balances for most samples were within 4%. b.d., below detection limit. Detection limit of  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NH}_4^+$  is 0.01 mg/L and 1.0  $\mu\text{g}/\text{L}$  for  $\text{Fe}_{\text{total}}$  and  $\text{Al}_{\text{total}}$ .

a small increase in  $\text{NO}_3^-$  concentration by 2.0 mg/L. During the following days, the rate of  $\text{NO}_3^-$  consumption was once more similar to the  $\text{SO}_4^{2-}$  production rate (0.06 and 0.07 mg/L/day, respectively). Chloride concentration also shows some variation when pumping rate increases, but the effect is smaller and shorter than for  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$ .

#### 4.2. Vertical and spatial distribution of the water quality

Table 1 presents the chemistry of the groundwaters sampled in the Ploemeur area. Sampling of the wells around the pumping site allows the spatial chemical variations to be characterised. Three groups can be distinguished on the basis of their  $\text{NO}_3^-$ – $\text{SO}_4^{2-}$  content (Fig. 3).

Group I is composed of almost  $\text{NO}_3^-$ -free waters with high  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  ratios and low  $^3\text{H}$  content (<5 TU). Wells MF1, MF2 and F36 belong to this

group. These wells have characteristics similar to the PE pumping well described above.

Group II, which includes wells F6 and F20, is characterized by an extremely high  $\text{NO}_3^-$  content (>100 mg/L), a low  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  ratio, and a high  $^3\text{H}$  content (7 TU in F6).

Group III waters have high  $\text{NO}_3^-$  contents (10 to 60 mg/L) and  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  ratios and  $^3\text{H}$  contents similar to group II. Wells F9, F19, F30, F34 and F35 belong to this group (8.5 TU in F9, and F19).

The chemistry of the groundwater shows a clear depth zonation during the 96 and 2001 campaigns (Table 1), which correlates with the distribution of the major inflows described above (Fig. 1). The chemical composition of well F28 (Fig. 4), shows large vertical variations that are related to different water inflows over the range of 30–50 m and in the deeper part of the borehole (60–80 m). The  $\text{NO}_3^-$ – $\text{SO}_4^{2-}$  ratios in all the samples (for the 6 campaigns from 1996 to 2002, Table 1) have a good linear correlation ( $R^2 = 0.66$ ) if the extreme point of

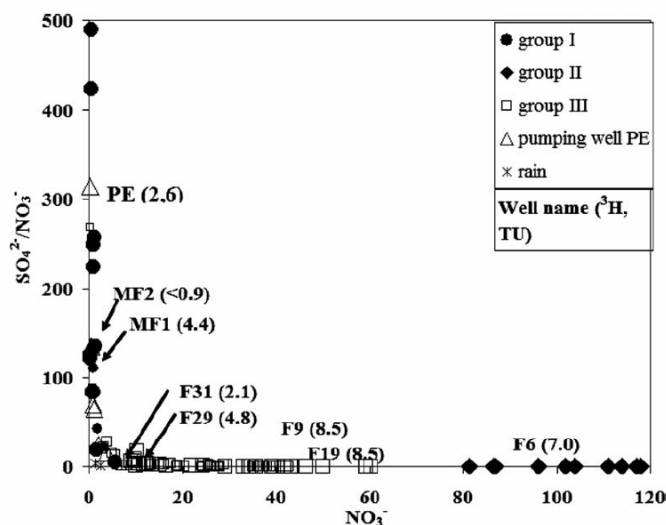


Fig. 3.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  versus  $\text{NO}_3^-$  concentration in mg/L, and  $^3\text{H}$  data for various sampling sites.

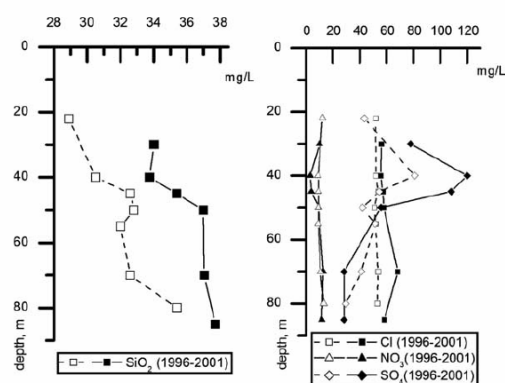


Fig. 4. Vertical distribution of several parameters of the groundwater in well F28 (September 1996 and October 2001 surveys).

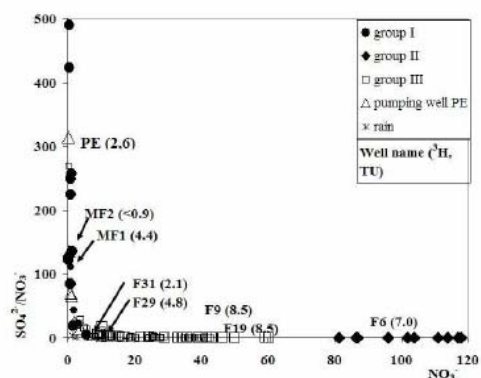
December 2002 is omitted. This clearly indicates that encountered waters result from a mixing of two end-members. The first end-member is encountered in the upper part of the borehole and clearly belongs to group I (low  $\text{NO}_3^-$  and high  $\text{SO}_4^{2-}$ , low  $\text{Cl}^-$  and high  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  and  $\text{SiO}_2$ ) exemplified by wells MF1 and MF2. The second end-member is encountered in the lower part of the borehole (below 70 m). It does not show any of the characteristics of the group II wells with anthropogenic influence, F6–F20 (high  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , low  $\text{SiO}_2$  concentrations and  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  ratio), and seems to

be chemically similar to the group III samples (the western F9, F19, F30, F34 and F35 wells).

The two different groups (I and II) can also be distinguished on the basis of other elements. Group I has relatively high  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  ratios, ranging mainly from 0.5 to 1.2, high alkalinity (40–76 mg/L) and  $\text{SiO}_2$  concentrations (26–41 mg/L) with respect to Group II for which  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  ratios vary between 0.5 and 0.8 and range of alkalinity is between 12.2 and 24.4 mg/L.  $\text{SiO}_2$  content are 12–22 and 17–29 mg/L, respectively. The two groups are also characterised by different chemical carbonate equilibria (Table 3). The  $p\text{CO}_2$  values computed for group I are in the range expected for waters recharged in soil rich in  $\text{CO}_2$  (0.9–3.2%). Group II shows higher values (2.1–8.7%), out of the range for soil-equilibrated waters. The mineral saturation indices (SI) for the waters were computed using PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999). Calcite saturation indices (SI) show that none of the waters have achieved calcite equilibrium, but group II has much lower SI than group I (–3.9 to –3.0 and –2.7 to –1.5, respectively).

Several wells have shown a major change in their chemical evolution during the studied years. Fig. 5 highlights the difference between groups I and II in their  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  evolution. Group III (F19–F34–F35–F9–F30) displays very stable concentrations for all the elements analyzed during the sampling period (1991–2003). Group II (F6 and

## Oxido-reduction sequence related to flux variation



**Figure 3 :**  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  versus  $\text{NO}_3^-$  concentration in mg/l, and Tritium ( $^3\text{H}$ ) data for various sampling sites.

Group I is composed of almost nitrate-free waters with high  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  ratios and low

tritium content ( $< 5$  T.U.). Wells MF1, MF2 and F36 belong to this group. These wells have characteristics similar to the PE pumping well described above.

Group II, which includes wells F6 and F20, is characterized by an extremely high  $\text{NO}_3^-$  content ( $> 100$  mg/l), a low  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  ratio, and a high tritium content (7 T.U. in F6).

Group III waters have high  $\text{NO}_3^-$  contents (10 to 60 mg/l) and  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  ratios and tritium contents similar to group II. Wells

**Table 2 :** Chemical characteristics of water extracted from the main pumped well, PE. Units are mg/l unless indicated. The resulting cation-anion charge balances for most samples were within 4%. b.d. : below detection limit. Detection limit of  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NH}_4^+$  is 0.01 mg/l and 1.0  $\mu\text{g/l}$  for  $\text{Fe}_{\text{total}}$  and  $\text{Al}_{\text{total}}$ .

	1991			1992	1995	1996		1997		2001	2002
	Feb.	Aug.	Dec.	Apr.	Feb.	June	Sep.	Feb.	May	Oct.	Dec.
EC, $\mu\text{S/cm}$	266	248	275	293	434	453	432	422	420	491	506
pH	6.4	6.5	6.2	6.2	6.6	6.5	6.7	6.6	6.7	6.8	7.3
(mg/l)											
Alkalinity	33.0	33.6	34.5	39.0	57.0	67.1	65.9	65.9	63.4	65.9	70.2
Cl $^-$	50.0	53.0	57.0	61.0	65.0	83.3	64.3	61.4	72.7	64.8	98.6
$\text{NO}_3^-$	13.0	8.0	5.0	4.0	2.0	1.0	3.7	0.4	0.2	2.0	1.1
$\text{NO}_2^-$	0.04	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	...	...	...	...	...	...
$\text{SO}_4^{2-}$	15.0	19.0	26.0	31.0	46.0	69.7	54.3	54.4	62.9	48.4	73.4
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.36	0.38	u.d.	0.35	0.40	...	...	...	...	...	...
F $^-$	0.09	0.12	0.15	0.17	0.18	...	...	...	0.45	...	...
Br $^-$	...	...	...	...	...	...	...	...	0.25	0.19	...
$\text{NH}_4^+$	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	...	...	...	...	...	...
Na $^+$	33.0	33.5	36.0	38.0	42.0	43.6	48.3	84.3	47.7	51.8	54.9
K $^+$	3.0	3.1	2.7	2.8	4.0	3.9	6.6	5.0	5.1	3.8	4.2
Ca $^{2+}$	7.2	7.7	8.7	10.2	14.0	15.2	16.1	14.8	15.9	18.6	18.1
Mg $^{2+}$	6.0	6.7	7.5	8.7	13.0	14.0	16.5	14.8	13.5	16.8	17.1
$\text{SiO}_2$	37.0	33.0	29.0	38.0	32.0	...	26.4	28.8	29.7	34.7	33.4
( $\mu\text{g/l}$ )											
$\text{Fe}_{\text{total}}$	...	...	...	...	...	44.0	85.0	b.d.	b.d.	b.d.	58.6
$\text{Al}_{\text{total}}$	...	...	...	...	...	...	66.0	b.d.	...	b.d.	1.2
$\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$	1.2	2.4	5.2	7.8	23.0	69.7	14.7	136.0	314.5	24.2	66.7
Na $^+/\text{Cl}^-$	0.66	0.63	0.63	0.62	0.65	0.52	0.75	1.37	0.66	0.80	0.56
Br/Cl	...	...	...	...	...	...	...	...	0.003	0.003	...

Tarits et al, 12

Table 3  
Computed saturation indexes (SI) of group I and II for the phases  $\text{CO}_2$  gas and calcite

Well	Date	Sampling depth (m)	SI	
			CO <sub>2</sub> gas	Calcite
<i>Group I</i>				
MF1	June 96	30	-1.67 (2.14%)	-2.46
	Sept. 96	25	-1.69 (2.04%)	-2.21
	Feb. 97			
	May 97	25	-1.76 (1.74%)	-2.30
	Oct. 01	25	-1.61 (2.45%)	-2.15
	Dec. 02			
MF2	June 96	30	-1.73 (1.86%)	-2.19
	Sept. 96	20	-1.84 (1.44%)	-2.16
	Feb. 97	26	-1.69 (2.04%)	-2.40
	May 97	25	-1.73 (1.86%)	-2.67
	Oct. 01	25	-1.95 (1.12%)	-2.17
	Dec. 02	25	-1.73 (1.86%)	-2.32
F36	June 96	50	-2.05 (0.89%)	-1.55
	Sept. 96	24	-1.75 (1.78%)	-1.78
	Feb. 97	24	-1.53 (2.95%)	-1.91
	May 97	25	-1.56 (2.75%)	-1.97
	Oct. 01			
	Dec. 02	57	-1.49 (3.23%)	-1.83
<i>Group II</i>				
F6	June 96	45	-1.31 (4.90%)	-3.55
	Sept. 96	60	-1.17 (6.76%)	-3.61
	Feb. 97	60	-1.37 (4.27%)	-3.82
	May 97	45	-1.06 (8.71%)	-3.93
	Oct. 01	37	-1.30 (5.01%)	-3.85
	Dec. 02	37	-1.68 (2.09%)	-3.26
F20	June 96	50	-1.48 (3.31%)	-3.00
	Sept. 96	50	-1.45 (3.55%)	-3.36
	Feb. 97			
	May 97	60	-1.33 (4.68%)	-3.56
	Oct. 01			
	Dec. 02	55	-1.63 (2.34%)	-3.37

Computations were performed using the PHREEQC thermodynamic data base (Parkhurst and Appelo, 1999).

F20 wells with anthropogenic influence) always shows very high but decreasing  $\text{NO}_3^-$  concentrations (Fig. 5). These wells represent the western part of the aquifer where agricultural influence is important. The decrease observed in  $\text{NO}_3^-$  concentration suggests a recent lower anthropogenic pressure in this zone. *Group I* (F36, MF1, MF2 wells) shows a clear increase in the  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  ratio during the last sampling campaigns. The range of this increase varies among the wells by a factor of 2 for MF2 to about a factor of 10 for F36 and MF1. The evolution described for F36, MF1 and MF2 wells is also seen in the pumped well PE.

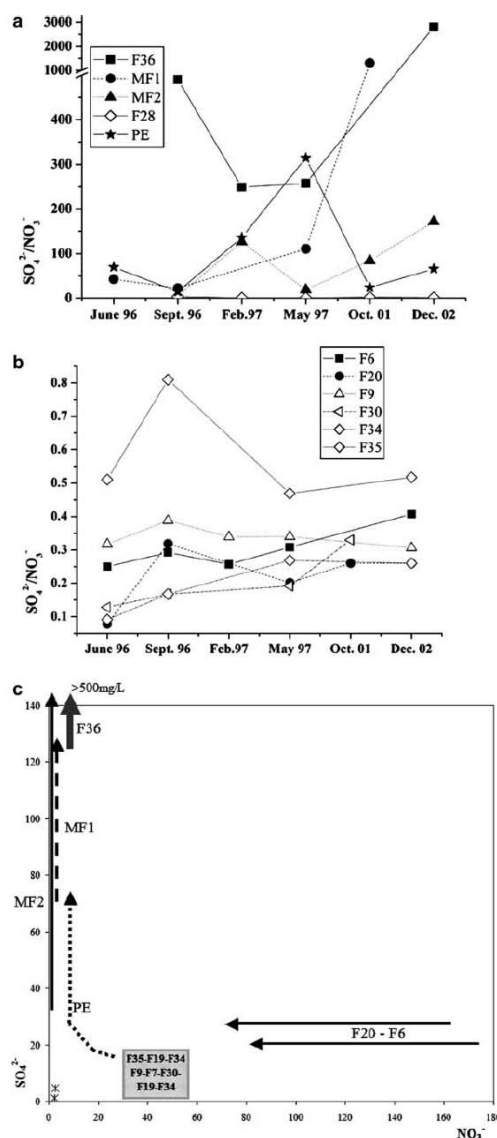


Fig. 5. (a) Evolution of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  ratio for group I with time. (b) Evolution of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  ratio for groups II and III with time. (c) Evolution diagram for  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  in some wells. Stars represents rain water. Units are mg/L.

A hydrochemical synthesis of the vertical and spatial concentrations is presented in Fig. 6. Anthropogenic sources are spatially distributed with high loads in the eastern zone (group II). Within that area, flows of anthropogenic influenced waters



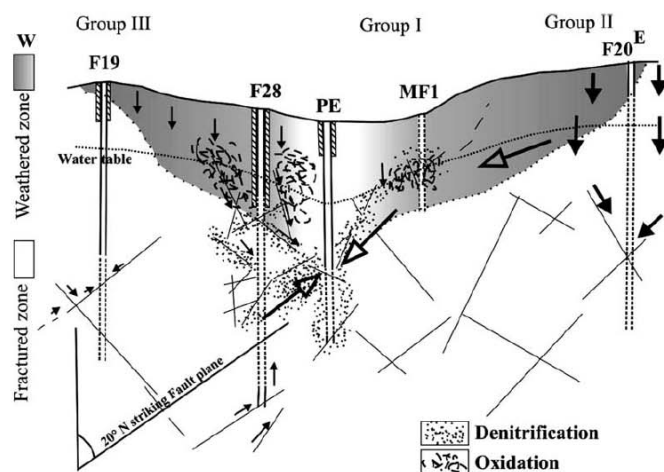


Fig. 6. Hydrogeochemical model of the Ploemeur site.

cross the weathered part of the aquifer rapidly (high  $^3\text{H}$  concentrations, see discussion) and circulate in the fractures. Fluxes and velocities are much more limited in the western part (group III) and the chemical composition is stable with intermediate  $\text{NO}_3^-$  concentrations compared to groups I and II. In the vicinity of the pumping well, three different kinds of fluxes are observed: (1) Deep fluxes from the eastern part of the aquifer (such as the deeper part of well F28) with medium  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  concentrations such as those in group III. (2) Upper fluxes of water characterised by high  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  ratios such as those observed in group II, which originate mainly from the weathered part of the aquifer, along the N20 and N150 fault (as observed in the upper part of F28). (3) Waters from the PE pumping well which evolved during exploitation from the group III composition towards high  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  ratios, although lower than those of group II.

## 5. Discussion

### 5.1. Origin of the chemical groups and mixing processes

All the wells sampled at the Ploemeur site show limited variations of some major element concentrations, either in space or time ( $\text{Cl}^-$  concentration has an average value of  $58 \pm 10.5$  mg/L,  $\text{SiO}_2$ :  $28.6 \pm 6.6$  mg/L,  $\text{K}^+$ :  $4.6 \pm 1.8$  mg/L,  $\text{Na}^+$ :  $40.5 \pm 6.2$  mg/L and  $\text{Mg}^{2+}$ :  $12.6 \pm 8.0$  mg/L). Only  $\text{NO}_3^-$  and

$\text{SO}_4^{2-}$  and, to a lesser extent, alkalinity and  $\text{Ca}^{2+}$  content show great amplitude variations. As seen in Fig. 3, three groups of water have been distinguished based only on their  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  contents. The high  $\text{NO}_3^-$  content in group II waters indicates high anthropogenic loads from agriculture. Moreover, group II waters have high  $^3\text{H}$  concentrations. The present  $^3\text{H}$  background level in precipitation is in the order of 5–12 TU (IAEA, 2004). The high  $^3\text{H}$  concentrations are thus interpreted as an indication of a recent recharge and the short residence time of groundwater. The lower  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  ratios of group II with respect to that of groups I and III may be related to agricultural sources such as fertilizers (KCl) or cattle manure. Wells MF1, MF2 and F36 (group I) have high  $\text{SO}_4^{2-}$  and low  $\text{NO}_3^-$  concentrations but  $^3\text{H}$  contents are lower. The  $^3\text{H}$  contents, closer to the present background level, could indicate a very recent recharge or a mixing between recent water and waters older than 1950. The occurrence of a sample showing tritium below detection limit and low  $^{14}\text{C}$  activities (Touchard, 1999) strongly supports the second hypothesis. It indicates that these waters are less influenced by anthropogenic sources, because recharge occurred partly before agricultural developments of the study area. This interpretation is also supported by the negative-correlation between the  $^3\text{H}$  data and  $\text{SiO}_2$  concentration which is indicative of a higher water-rock interaction degree due to a longer residence time. The group III waters, which show no temporal variation of

the  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations and moderate  $\text{NO}_3^-$  concentrations as compared to group II are less influenced by contamination than group II. They are thought to represent the “original” composition of the aquifer water, before pumping started inducing mixing with the weathered compartment and a chemical evolution of the pumped water.

The evolution of the pumping well (PE) might also be partly related to time-mixing processes of waters of different types, independently of the chemical evolution of components such  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ . The changes in the  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  ratio and  $\text{SiO}_2$  contents suggest an evolution of the pumped groundwater evolved from group I (MF1–MF2) waters towards group II (F6–F20) waters, but with chemical modification of their  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  contents through biochemical processes (see below).

The decrease of  $\text{NO}_3^-$  concentration with depth is due partly to mixing with older waters and redox processes such as denitrification. Despite the occurrence of water with  $\text{NO}_3^-$  concentration, varying from <1 up to 150 mg/L, a vertical relationship between the chemical composition of groundwater and the structure of the aquifer does not apply at Ploemeur. Groundwaters of wells F6 and F20 (group II), which are located in the eastern part of the pumping site in a topographic high, are highly contaminated by  $\text{NO}_3^-$  even though the sampling depth lies in the fissured part of the aquifer (tubing in F20 is open from 11 to 82 m and, from 10 to 50 m in F6). In contrast, wells MF1 and MF2 (group I), with low  $\text{NO}_3^-$  concentrations, are short wells (<35 m) located entirely in the weathered part of the aquifer. Moreover, although well F28 has different water quality according to sampling depth, the vertical stratification differs from that expected. At low depth, the waters from the upper part of well F28 (<50 m) have very low  $\text{NO}_3^-$  content and are

representative of group I, whereas with depth,  $\text{NO}_3^-$  concentrations increase and the deeper inflows (>70 m) belong to group III.

Actually, water type occurrence is somewhat related to geographic location, induced by the tectonic setting of the area. Despite a variable intensity of anthropogenic impact in the eastern and western parts of the study area,  $\text{NO}_3^-$  contaminated waters showing short residence times and low  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration are encountered in both the weathered and in the deep fractured compartment. Conversely, waters with low  $\text{NO}_3^-$  content and long residence time can be found along the N20 (and conjugate N150) fault axis, either in the upper weathered part or in the fractured zone of the aquifer, close to the pumping well.

Furthermore, the pumping seems to induce a change in the type of the waters produced from the fault related group I (MF1–MF2) towards the chemically modified group II type (F6–F20), which is influenced by anthropogenic activity.

#### 5.2. Evidence for *in situ* nitrate and iron reduction processes

As shown above,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  are the species with the most variable concentration at the Ploemeur site. Within such a context, these species are mainly affected by redox microbial processes. Stumm and Morgan (1981) describe the sequence of microbiologically mediated redox processes (Table 4). This sequence has already been observed in natural environments (Postma et al., 1991; Appelo and Postma, 1993; Chapelle et al., 1995; Tesoriero et al., 2000; Böhlke et al., 2002; Puckett and Cowdery, 2002). In those cases, when organic matter has been consumed or when it has low reactivity, reduced minerals such as pyrite may serve as electron donors. In the anoxic zone,  $\text{NO}_3^-$  is then

Table 4  
Sequence of redox reactions with decreasing redox potential (from Stumm and Morgan, 1981)<sup>a</sup>

Reaction	Redox couples	Equation	$\Delta G_0$ (KJ/eq)
Oxygen reduction	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{O})/\text{CO}_2$	$\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	–125
Denitrification			
Heterotrophic	$\text{NO}_3^-/\text{N}_2(\text{CH}_2\text{O})/\text{CO}_2$	$\text{CH}_2\text{O} + 4/5\text{NO}_3^- + 4/5\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2/5\text{N}_2 + 7/5\text{H}_2\text{O}$	–119
Autotrophic <sup>a</sup>	$\text{NO}_3^-/\text{N}_2 \text{ FeS}_2/\text{Fe}^{2+}$	$5\text{FeS}_2 + 14\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 7\text{N}_2 + 10\text{SO}_4^{2-} + 5\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	–85
Manganese reduction	$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}(\text{CH}_2\text{O})/\text{CO}_2$	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	–56
Iron reduction	$\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}(\text{FeS}_2)/\text{SO}_4$	$\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}(\text{OH})_3 + 26\text{H}^+ \rightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 34\text{H}_2\text{O}$	–55
Iron reduction	$\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}(\text{CH}_2\text{O})/\text{CO}_2$	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 11\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	–40
Sulfate reduction	$\text{SO}_4/\text{HS}(\text{CH}_2\text{O})/\text{CO}_2$	$\text{CH}_2\text{O} + 1/2\text{SO}_4^{2-} + 1/2\text{H}^+ \rightarrow 1/2\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	–25
Methanogenesis	$\text{CO}_2/\text{CH}_4(\text{CH}_2\text{O})/\text{CO}_2$	$\text{CH}_2\text{O} + 1/2 \text{CO}_2 \rightarrow 1/2\text{CH}_4 + \text{CO}_2$	–23

<sup>a</sup> According to Pauwels et al. (2000).

consumed through autotrophic denitrification (Table 4) and both  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  concentration increase. Ferrous iron may be subsequently oxidized to  $\text{Fe}^{(III)}$  and precipitate as Fe-oxides such as  $\text{FeOOH}$ . Waters of group II and III have high  $\text{NO}_3^-$  concentration and low  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration. According to the sequence described above, the redox conditions should remain oxidizing because high concentrations of  $\text{NO}_3^-$  indicate that  $\text{NO}_3^-$  is not being used as an electron acceptor. This hypothesis is confirmed by relatively low Fe and Mn concentrations. On the other hand group I waters have high  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations and a lack of  $\text{NO}_3^-$ . In view of the present agricultural activities in the area, lack of contamination must be dismissed even if contribution of waters recharged before 1950 has been evidenced. Observation of reduced inorganic S minerals (pyrite) along the fracture planes in the granite (N20 and N150 fault axis) of the Ploemeur area and increasing  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration indicate that autotrophic denitrification must be active and partly explain the lower  $\text{NO}_3^-$  concentrations. Low concentrations of organic matter have been measured in the Ploemeur area at all depths (Touchard, 1999), which agrees with the results from similar watersheds (Martin, 2003). It can be considered that in the Ploemeur site denitrification can be mainly autotrophic and only to a lesser extent heterotrophic. An electron balance has been used and the results for the groundwaters collected during the September 1997 campaign have been published in Touchard, 1999. The conclusions were that in the hydrosystem of Ploemeur, the principal e<sup>-</sup>

donors were  $\text{CH}_2\text{O}$  and  $\text{FeS}_2$ . The contribution of  $\text{CH}_2\text{O}$  was comparable in all the studied groundwater samples (groups I, II, and III). The influence of the oxidation process of  $\text{FeS}_2$  was not important in the two groups I and III but it was predominant in the group II.

In the Ploemeur site, denitrified waters have higher pH and alkalinity, as well as higher  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  content than  $\text{NO}_3^-$  contaminated waters. However, no increase in  $p\text{CO}_2$  is noticed (Table 3). The combining of calcite and/or a magnesian mineral dissolution, induced by the acidity generated by  $\text{Fe}^{(II)}$  oxidation might have caused such a chemical evolution.

The chemical composition of the water in the PE well, 6 months before pumping (Fig. 2a) is very close to group III presented in the results section. It seems that this water type represents most of the aquifer “original” composition before pumping started, at least for the pumping site and the eastern part of the investigated area. At the onset of the pumping and 417 days later, when the pumping rate is increased by the addition of pumping in F29 well, a rapid evolution of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  is observed. After about 200 days, the evolution slows down and a steady increase of  $\text{SO}_4^{2-}$  (0.01 mg/L/day) is observed for several years, while  $\text{NO}_3^-$  concentration remains constant. Fig. 7 compares the evolution of  $\text{NO}_3^-$ – $\text{SO}_4^{2-}$  concentration of pumped water with theoretical autotrophic denitrification of waters containing initially 22, 50 and 120 mg/L  $\text{NO}_3^-$ . When pumping starts the  $\text{NO}_3^-$ – $\text{SO}_4^{2-}$  relation is close to the stoichiometry of the autotrophic denitrification

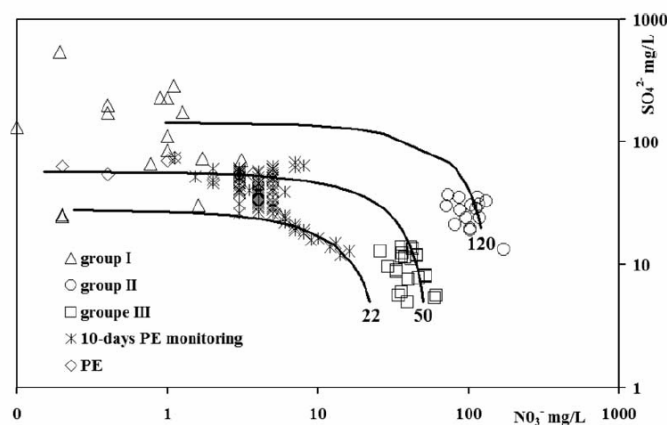


Fig. 7.  $\text{SO}_4^{2-}$ – $\text{NO}_3^-$  diagram and chemical pathways. Black curves represents autotrophic denitrification for an initial  $\text{NO}_3^-$  content of 22, 50 and 120 mg/L.

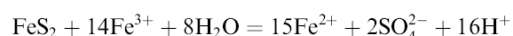


of a water containing 22 mg/L of  $\text{NO}_3^-$ . However after several weeks, points deviate from this stoichiometric line, and when pumping flow increases 417 days after the beginning of pumping, chemical composition is in agreement with the stoichiometric denitrification of water, with an initial  $\text{NO}_3^-$  concentration of about 50 mg/L. Quite soon, the reaction is limited since  $\text{NO}_3^-$  concentration never decreases below 5 mg/L and a steady state appears. As denitrification is not an ubiquitous process within the aquifer and is particularly active along the N20 and N150 fault axis, significant steady state  $\text{NO}_3^-$  concentration could also result from the contribution of contaminated water flowing only through fracture/fissures without any denitrifying properties. However, the extremely low  $\text{NO}_3^-$  variation ( $4.2 \pm 1.2$  mg/L during the last 7 a) in PE although pumping rate varies with time supports a physico-chemical control rather than mixing processes.

PE waters have much lower Fe concentrations than group III. This indicates Fe-oxide precipitation after the autotrophic denitrification process.

Temporal evolution of chemical composition is not restricted to pumping wells, and high  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration increase versus time has been reported in samples collected in the denitrifying part of the aquifer (group I – wells MF1, MF2 and F36); which needs to be highlighted (Fig. 5(c) and 7). Actually, these concentrations cannot be attributed to denitrification of highly  $\text{NO}_3^-$  contaminated water.  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration, up to 500 mg/L derived from denitrification, implies initial  $\text{NO}_3^-$  concentrations of 400 mg/L, and significant concomitant increase of other ions like  $\text{Cl}^-$  would have been observed which is not the case.

A reaction which has not been reported in groundwaters but which is common in acid mine drainage is oxidation of pyrite by dissolved  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  according to the reaction (Stumm and Morgan, 1981):



High  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations associated with high  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  contents in wells F36, MF1 and MF2 supports this interpretation. Oxidation of pyrite by  $\text{Fe}^{3+}$  supplied by the denitrification reaction is however not sufficient to explain the observed  $\text{SO}_4^{2-}$ . Ferric iron must be supplied by dissolution of any solid  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . In an abandoned and sealed mine, such a supply by dissolution may explain the production of mine drainage where  $\text{O}_2$  supply is cut

off completely (Webb and Sasowsky, 1994). In the present case, the dissolving  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  is supposed to be the by-product of the denitrification reactions which have been occurring for more than 10 a.

The reaction of aqueous oxidation of pyrite through Fe reduction is less thermodynamically favourable than  $\text{NO}_3^-$  reduction (Table 4), it should take place after all  $\text{NO}_3^-$  has been consumed. It indicates that group I well concentrations can be explained by a 3-step evolution: (1)  $\text{O}_2$  reduction, (2)  $\text{NO}_3^-$  reduction, (3) Fe reduction.

### 5.3. Relation between biochemical reactions and water fluxes

The chemical evolution observed in the Ploemeur aquifer is related to the effect of pumping operations on the flow path and redox conditions. Denitrification, did not seem to occur in the aquifer before exploitation started. Furthermore, it seems to be restricted to an area extending North–South of the pumping well along N20 and N150 fault axes. No denitrification occurs, neither to the east nor to the west of the fault. Along the exploitation wells, (i) the fluxes through the weathered part of the aquifer from the eastern part towards the deep fractured part of the aquifer around the pumped well seem to increase, i.e., the influenced radius increases; (ii) the chemical conditions evolve towards more reducing conditions in the weathered part of the aquifer (represented by MF1 and MF2), along the N20 and N150 faults which seems to be the most reactive area.

The chemical evolution which appears in the Ploemeur aquifer results from the balance between the biochemical reaction, which is kinetically limited, and the physical gradient induced by pumping which controls the velocity of the fluids in the fractures. Both the velocity of the fluid in the fractures and the flow path will be modified by a hydraulic gradient increase. Both can in turn influence the chemical parameters of the reaction by modifying the available reactive surface and the kinetics of the reaction which might be accelerated by increased fluid velocity.

Several processes have been identified, which develop out of balance: (1) initiation of denitrification processes by pumping; (2) autotrophic denitrification in PE showing no  $\text{NO}_3^-$  decrease; (3) Fe reduction although  $\text{NO}_3^-$  concentration remains detectable in well F36 and, to a lesser extent, MF1 and MF2.

- (1) In the case of the Ploemeur site, it seems clear that denitrification conditions are met once pumping influences the flow rates and flow paths in the fractures. It implies that more reducing conditions are created, although chemical data suggest that pumping involves a flux of more oxidizing waters from the Eastern part of the aquifer. Since denitrification appears as soon as pumping starts, it can not be related to the introduction of a new water type from another area of the aquifer. The opposite evolution of the  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations which is observed after pumping initiation and after increase of the pumping rate at day 417 is a clear indication of the dependency of the biogeochemical reactions on flow rate. Two models can be proposed: (i) The denitrification is related to a decrease in the fluid velocity, which in turn is related to the flow increase. The flow increase can induce a change in the velocity distribution i.e. an increase of paths with slow velocities. Decreasing the velocity allows more pronounced chemical reactions consuming  $\text{O}_2$ , which in turn leads to reducing conditions which allow denitrification to proceed. (ii) Pumping mainly increases the fluid velocity in the fractures and the flow paths is not modified. A higher fluid velocity accelerates the chemical kinetics by limiting the diffusion layer and makes the reactive surface more available for reactions, with reaction products being transported rapidly. This allows the  $\text{O}_2$  to be consumed more rapidly, enabling denitrification to proceed.
- (2) There is no clear explanation for the continuing  $\text{SO}_4^{2-}$  increase for almost 10 a whereas  $\text{NO}_3^-$  concentration remains constant. It could result from the contribution of different part of the aquifer, one of them being inefficient with respect to denitrification. The low and constant  $\text{NO}_3^-$  concentration is interpreted as a limiting factor to denitrification, the extent of which is almost, but not quite, total and the steady state  $\text{SO}_4^{2-}$  increase is explained either as: (i) an increase of  $\text{NO}_3^-$  supply producing higher  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations after denitrification or (ii) a steady state increase of the  $\text{SO}_4^{2-}$  production from pyrite oxidation by  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ . A combination of the two processes cannot however be dismissed. Moreover, assuming a first order kinetic law for denitrification as reported from several in situ denitrification case studies (Frind et al., 1990; Pauwels et al., 1998; Schürmann et al., 2003), a moderate increase of initial  $\text{NO}_3^-$  concentration has a moderate effect on the remaining  $\text{NO}_3^-$  concentration, after a time equal to several half lives (difference remains close to the analytical uncertainty). This may be more true, if the denitrification constant has increased during the same period.
- (3) After about 10 a of exploitation, the physico-chemical conditions seem to evolve towards another step since S oxidation coupled to Fe reduction develops in the vicinity of the pumping well, particularly in the weathered part of the aquifer (wells MF1 and MF2). However, the changes in  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations observed during the last 10 a, can also result from the introduction of different waters in the weathered part of the aquifer. The time length (~10 a) before reaction seems to be in the order of the residence time scale in the aquifer deduced from the  $^3\text{H}$  variations. The Fe reduction occurs although the  $\text{NO}_3^-$  concentration is above the detection limit. Nitrate and Fe reduction reactions might combine at the same location owing to micro-site reducing conditions as already suggested on the basis of N isotopic ratios or in situ microcosm experiments (Moncaster et al., 2000; Bennett et al., 2000). Iron reduction could occur along the S minerals reactive surface and then the products could diffuse through immobile layers towards the active flow paths. Different redox conditions might also be related to the heterogeneity of the fractured medium, with local reducing conditions developing along slow flow paths, more oxidizing conditions being maintained by the water renewal in the most rapid flow paths.

## 6. Conclusions

An heterogeneous, fractured granitic aquifer (Ploemeur site, Brittany) has been investigated in order to evaluate fluid-flow processes through a fractured bedrock at different scales, both in time and space and the influence of fluid flow distribution on biogeochemical reactions. In the aquifer, pumping at a depth of 100 m since 1991 creates a fluid flow variation as indicated by the in situ hydraulic

measurements which indicate that the maximum drawdown depression is located in the pumped well zone and that its influence radius increases with time.

The chemical compositions of the waters sampled all around the pumping well indicate that three main water types are observed in the fractured aquifer. However, their distribution is not related to a vertical stratification between the weathered upper part and the fractured deeper part of the aquifer as observed elsewhere. (1) The first type, representing waters weakly influenced by pumping, are characterized by high  $\text{NO}_3^-$  concentrations and low  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  ratios and represent anthropogenic-influenced waters. High  $^3\text{H}$  content suggests short residence times. These waters are located to the west of the pumping site. (2) The second type is characterised by a reduction of the  $\text{NO}_3^-$  and an increase of the  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations which is attributed to a denitrification process developed in the fractures. (3) The third type shows waters with no large variation in  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations which are in the range 15–40 mg/L. This type of water is thought to represent the “original” composition of the deep aquifer before pumping started.

The second type of waters, showing chemical variations, is observed in the vicinity of the pumping well, along N20 and N150 fault axes. It also corresponds to the evolution observed in the pumping well. Low  $^3\text{H}$  content indicates longer residence times, in the order of several tens of years. The chemical composition of the pumping well indicates that the quality of the groundwater has changed since exploitation began. The  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  variations through time are clearly negatively-correlated at the onset of the pumping and 417 days after the beginning of pumping operations when the pumping rate is doubled. Afterwards, the  $\text{SO}_4^{2-}$  increases although  $\text{NO}_3^-$  concentrations became constant. During the last years, the pumped waters and the waters in the vicinity of the pumping well show a clear  $\text{SO}_4^{2-}$  increase (with values up to 500 mg/L).

This study demonstrates the influence of the physical parameters of the transfer, i.e., the more important flows induced by the pumping, on the chemistry of the waters. Initiation of the pumping in the aquifer has led to the onset of the denitrification reactions. This is attributed either: (i) to the acceleration of the  $\text{O}_2$  consuming reactions by the increase of the fluid velocity in the fractures which accelerates the chemical kinetics or, (ii) to the  $\text{O}_2$

consuming reaction developed by the decrease of the fluid velocity due in turn to the increase of the flow paths heterogeneity. Experimental modelling should be attempted in order to understand more precisely the controls of physical flow distribution on the chemical reactions.

#### Acknowledgements

The authors are very grateful to the Mayor and staff of Ploemeur City for their important contributions. Part of the project was funded by European project SALTRANS. The “Conseil Régional de Bretagne” also provided funding. Funding for Virginie Ayraud was provided by BRGM. We thank Jo Cotten, Jean-Yves Cabon, Odile Hénin and Martine Bouhnik-Le Coz who carried out the chemical analyses. Special thanks are also due to Pr. Robin W. Renaut (University of Saskatchewan, Canada) for the revision of our English text, and to R. Jacobsen, M. Lindsay and M. Edmunds for their constructive comments.

#### References

- Appelo, C.A.J., Postma, D., 1993. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A.A. Balkema, Rotterdam.
- Aquilina, L., de Dreuzay, J.R., Bour, O., Davy, P., 2004. Porosity and fluid velocities in the upper continental crust (2 to 4 km) inferred from injection tests at the Soultz-sous-Forêts geothermal site. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 2405–2415.
- Barker, J.A., 1988. A generalized radial flow model for hydraulic tests in fractured rocks. *Water Resour. Res.* 24, 1796–1804.
- Bennett, P.C., Hiebert, F.K., Rogers, J.A., 2000. Microbial control of mineral-groundwater equilibria: Macroscale to microscale. *Hydrogeol. J.* 8, 47–62.
- Berner, R.A., 1981. Authigenic mineral formation resulting from organic matter decomposition in modern sediments. *Fortsch. Mineral.* 59, 117–135.
- Böhlke, J.K., Denver, J.M., 1995. Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland. *Water Resour. Res.* 31, 2319–2339.
- Böhlke, J.K., Wanty, R., Tuttle, M., Delin, G., Landon, M., 2002. Denitrification beneath the recharge area and discharge area of a transient agricultural groundwater nitrate plume in Minnesota. *Water Resour. Res.* 30, 1–26.
- Böttcher, J., Strebel, O., Voerkelius, S., Schmidt, H.L., 1990. Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *J. Hydrol.* 114, 413–424.
- Bouhnik-Le Coz, M., Petitjean, P., Serrat, E., Gruau, G., 2001. Validation d'un protocole permettant le dosage simultané des cations majeurs et traces dans les eaux douces naturelles par ICP-MS, Rennes: Géosciences Rennes. Les cahiers techniques de Géosciences (1).

- Bour, O., Davy, P., 1997. Connectivity of random fault networks following a power law fault length distribution. *Water Resour. Res.* 33, 1567–1583.
- Brenner, F.J., Mondok, J.J., 1995. Nonpoint source pollution potential in an agricultural watershed in northwestern Pennsylvania. *Water Resour. Bull.* 31, 1101–1112.
- Champ, D.R., Gulens, J., Jacqueson, R.E., 1979. Oxidation–reduction sequences in groundwater flow systems. *Can. J. Earth Sci.* 16, 12–23.
- Chapelle, F.H., McMahon, P.B., Dubrovsky, N.M., Fujii, R.F., Oaksford, E.T., Vroblesky, D.A., 1995. Deducing the distribution of terminal electron-accepting process in hydrologically diverse groundwater systems. *Water Resour. Res.* 31, 359–371.
- Engesgaard, P., Kipp, K.L., 1992. A geochemical transport model for redox-controlled movement of mineral fronts in groundwater flow systems: A case of nitrate removal by oxydation of pyrite. *Water Resour. Res.* 28, 2829–2843.
- Frind, E.O., Duynisveld, W.H.M., Strebel, O., Böttcher, J., 1990. Modeling of multicomponent transport with microbial transformation in groundwater: The Fuhrberg case. *Water Resour. Res.* 26, 1707–1719.
- Grambell, R.P., Gilliam, J.W., Weed, S.B., 1975. Nitrogen losses from soils of the North Carolina Coastal Plain. *J. Environ. Qual.* 4, 317–322.
- Hering, J.G., Stumm, W., 1990. Oxidation and reductive dissolution of minerals. In: Hochella, M.F., Jr., White, A.F. (Eds.), *Reviews in Mineralogy*, vol. 23, Mineral–Water Interface Geochemistry. Mineral Society of America, Washington, USA, pp. 427–465.
- Hill, A.R., 1978. Factors affecting the export of nitrate-nitrogen from drainage basins in southern Ontario. *Water Res.* 12, 1045–1057.
- Howard, K.W.F., 1985. Denitrification in a major limestone aquifer. *J. Hydrol.* 76, 265–280.
- IAEA/WMO (2004). Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. Accessible at: <http://isohis.iaea.org>.
- Jordan, T.E., Weller, D.E., 1996. Humans contributions to terrestrial nitrogen flux. *BioSciences* 46, 655–664.
- Jordan, T.E., Corell, D.L., Weller, D.E., 1997. Relating nutrient discharges from watersheds to land use and streamflow variability. *Water Resour. Res.* 33, 2579–2590.
- Koenig, A., Liu, L.H., 1996. Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental sulphur. *Water. Sci. Technol.* 34, 469–476.
- Kölle, W., Strebel, O., Böttcher, J., 1985. Formation of sulfate by microbial denitrification in a reducing aquifer. *Water Supply* 3, 35–40.
- Korom, S.F., 1992. Natural denitrification in the saturated zone – a review. *Water Resour. Res.* 28, 1657–1668.
- Le Borgne, T., Bour, O., de Dreuzay, J.R., Davy, P., Touchard, F., 2004. Equivalent mean flow models for fractured aquifers: Insights from a pumping tests scaling interpretation. *Water Resour. Res.* 40, W03512. doi:10.1029/2003WR002436.
- Mariotti, A., 1986. La dénitrification dans les eaux souterraines, principes et méthodes de son identification: une revue. *J. Hydrol.* 88, 1–23.
- Mariotti, A., Landreau, A., Simon, B., 1988.  $^{15}\text{N}$  isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1869–1878.
- Martin, C., 2003. Mécanismes hydrologiques et hydrochimiques impliqués dans les variations saisonnières des teneurs en nitrates dans les bassins versants agricoles: approche expérimentale et modélisation. PhD thesis, Univ. Rennes I, Mémoires du Caren 4, Rennes.
- Martin, C., Aquilina, L., Gascuel-Oudou, C., Molénat, J., Fauchoux, M., Ruiz, L., 2004. Seasonal and interannual variations of nitrate and chloride in stream waters related to spatial and temporal patterns of groundwater concentration in agricultural catchments. *Hydrol. Process.* 18, 1237–1254.
- Mason, J.W., Wegner, G.D., Quinn, G.I., Lange, E.L., 1990. Nutrient loss via groundwater discharge from small watersheds in southwestern and south central Wisconsin. *J. Soil Water Conserv.* 45, 327–331.
- Moncaster, S.J., Bottrell, S.H., Tellam, J.H., Lloyd, J.W., Konhauser, K.O., 2000. Migration and attenuation of agrochemical pollutants: insights from isotopic analysis of groundwater sulphate. *J. Contamin. Hydrol.* 43, 147–163.
- Neretnieks, I., 1985. Transport in fractured rocks. In: *Proceedings in Hydrogeology of Rock of Low Permeability*, Mem. Internat. Assoc. Hydrogeol., vol. 17, pp. 301–318.
- Osborne, L.L., Wiley, M.J., 1988. Empirical relationships between land use/cover and stream water quality in an agricultural watershed. *J. Environ. Manag.* 26, 9–27.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. US Geol. Surv. Water-Resour. Investig. Rep. 99-4259. (Available at: <http://water.usgs.gov/software/geochemical.html>).
- Pauwels, H., Kloppmann, W., Foucher, J.C., Martelat, A., Fritsche, V., 1998. Field tracer test for denitrification in a pyrite-bearing schist aquifer. *Appl. Geochem.* 13, 767–778.
- Pauwels, H., Foucher, J.C., Kloppmann, W., 2000. Denitrification and mixing in a schist aquifer: influence on water chemistry and isotopes. *Chem. Geol.* 168, 307–324.
- Pauwels, H., Lachassagne, P., Bordenave, P., Foucher, J.C., Martelat, A., 2001. Temporal variability of nitrate concentration in a schist aquifer and transfer to surface waters. *Appl. Geochem.* 16, 583–596.
- Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H., Larsen, F., 1991. Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. *Water Resour. Res.* 27, 2027–2045.
- Puckett, L.J., Cowdery, T.K., 2002. Transport and fate of nitrate in a glacial outwash aquifer in relation to ground water age, land use practices, and redox processes. *J. Environ. Qual.* 31, 782–796.
- Puckett, L.J., Cowdery, T.K., Lorenz, D.L., Stoner, J.D., 1999. Estimation of nitrate contamination of an agro-ecosystem aquifer using a nitrogen mass-balance budget. *J. Environ. Qual.* 28, 2015–2020.
- Rödelsperger, M., 1989. Natural denitrification processes in the aquifer. In: Kobus, H., Kinzelbach, W. (Eds.), *Proceedings of Symposium on Contaminant Transport in Groundwater*. A.A. Balkema, Rotterdam, Netherlands, pp. 159–163.
- Roussel, G., Gallat, G., 1996. Bilan Corpen: Etude agronomique et d'environnement: Site de Ploemeur (Morbihan), Rapport Géoarmor.
- Schürmann, A., Schroth, M.H., Saurer, M., Bernasconi, S.M., Zeyer, J., 2003. Nitrate-consuming processes in a petroleum-contaminated aquifer quantified using push-pull tests com-

- bined with  $^{15}\text{N}$  isotope and acetylene-inhibition methods. *J. Contam. Hydrol.* 66, 59–77.
- Smith, R.L., Howes, B.L., Duff, J.H., 1991. Denitrification in nitrate-contaminated ground water: occurrence in steep vertical geochemical gradients. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1815–1825.
- Spalding, R.F., Exner, M.E., 1993. Occurrence of nitrate in groundwater: A review. *J. Environ. Qual.* 22, 392–402.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1981. *Aquatic Chemistry*. John Wiley, New York.
- Tesoriero, A.J., Liebscher, H., Cox, S.E., 2000. Mechanism and rate of denitrification in an agricultural watershed: electron and mass balance along groundwater flow paths. *Water Resour. Res.* 36, 1545–1559.
- Touchard, F., 1999. Etude hydrogéologique d'un aquifère en socle fracturé: site de Ploemeur (Morbihan), PhD Thesis, Univ. Rennes I.
- Webb, J.A., Sasowsky, I.D., 1994. The interaction of acid mine drainage with a carbonate terrane: evidence from the Obey River, north-central Tennessee. *J. Hydrol.* 161, 327–346.

## 2.3 – Perspectives

Le travail présenté dans l'article a mis en évidence la décomposition en trois étapes des réactions oxydo-réductrices du milieu sur les sulfures. Dans les puits du groupe I l'oxydation des sulfures conduit à une libération de fer probablement précipité sous forme  $\text{FeOOH}$  (concentrations souvent inférieures aux limites de détection indiquant une absence d'accumulation de l'ion en solution). Par contre, dans ces puits de fortes concentrations en zinc sont observées indiquant que les phases sulfurées présentes ne sont pas uniquement de type « pyrite » ( $\text{FeS}_2$ ). Il est courant de trouver, associées à la pyrite des impuretés telles que de l'arsenic, du zinc ou nickel pouvant être libérées sous forme ionique lors de l'oxydation (Cruz *et al.*, 2001). La caractérisation de ces formes porteuses et des oxy-hydroxydes potentiellement présents dans le milieu pourrait permettre non seulement de mettre clairement en évidence l'oxydation des sulfures par le fer mais aussi son influence sur les concentrations en métaux lourds de l'eau. Il est donc possible que cette oxydation des sulfures amène la mise en solution d'autres métaux auparavant sous forme de sulfures, et qui pourraient, à terme, nécessiter la mise en place d'un système de déferrisation voire, dans le cas le plus extrême, rendre inutilisable l'eau du site pour l'alimentation de la commune. Bien que le pompage ait eu un effet bénéfique sur la qualité de l'eau en initiant la mise en place d'un processus de dénitrification, il sera nécessaire de vérifier que ce dernier ne conduise pas, à terme par l'atteinte du stade 3, à la limitation de l'utilisation de cette ressource exceptionnelle.

La mise en place du troisième stade réactionnel sur le site de Ploemeur (oxydation des sulfures pas le fer) a lieu alors même que des concentrations significatives en nitrates continuent à pouvoir être détectées dans ces eaux (supérieures à 1 mg/L). Cette observation met en évidence l'importance de l'existence de l'hétérogénéité chimique liée à la présence des biofilms bactériens et des microsites qui y sont associés.



## Chapitre IV – Etude expérimentale en batch

Sur le site de Ploemeur les processus biogéochimiques et plus particulièrement la dénitrification, sont intimement liés à la mise en place du pompage et la redistribution des vitesses et des flux qui l'accompagne (Partie I -Chapitre III). Le site de Ploemeur est situé sur un contact subhorizontal entre un micaschiste et un granite. L'objectif de cette étude expérimentale est de mieux contraindre l'influence de la lithologie, de la granulométrie (comme analogue à l'intensité de la fracturation) et de la qualité chimique des eaux présentes sur le site et d'estimer l'influence biologique sur les processus biogéochimiques observés. Pour ce faire, la réaction a été reproduite en laboratoire dans des batchs où différents paramètres peuvent être contrôlés.

### 1 – Etude des processus biogéochimiques en laboratoire

---

L'étude des processus biogéochimiques à l'aide de microcosmes permet d'identifier l'impact de différents paramètres sur les réactions par le contrôle des conditions d'expérimentation et une simplification du milieu naturel. Dans le cadre du développement de nouvelles voies d'épuration des eaux usées, de nombreuses études sont actuellement menées sur la dénitrification dans des « modèles réduits » (colonne de sol, batch,...) (Liu and Koenig, 2002; Olav Sliemers *et al.*, 2002; Plosz *et al.*, 2003). Ce type de modèle simplifié du milieu naturel est utilisé aussi en hydrochimie plus fondamentale. La technique d'expérimentation en batch consiste à mettre en contact une phase solide (roche, sol, boue,...) avec une phase liquide (eau naturelle ou synthétique) dans un système fermé où sont suivis un ou plusieurs paramètres au cours du temps en conditions contrôlées (agitation ou non, obscurité, aérobie ou anaérobie,...). Ce type d'expérimentation permet, en outre :

- de définir des vitesses de réaction (Reyes-Avila *et al.*, 2004)
- d'étudier l'influence d'un facteur limitant sur la réaction (Liu and Koenig, 2002; Murray and Knowles, 2003; Fauville *et al.*, 2004) comme la réponse de la dénitrification à de nouveaux donneurs d'électrons tels que le fer à valence zéro ou le

soufre dans un but de développement de nouvelles techniques de remédiation du milieu (Choe *et al.*, 2000; Moon *et al.*, 2004; Yang and Lee, 2005)

- de modéliser les réactions pouvant avoir lieu dans un aquifère (Devlin *et al.*, 2000; Amirbahman *et al.*, 2003)

## 2 – Protocole

Deux séries d'expérimentation en batch ont été lancées pour tester l'influence de différents paramètres sur la dénitrification autotrophe mise en évidence à Ploemeur :

1. la lithologie, la granulométrie et le type d'eau (novembre 2004) (Tableau 1 - Figure 24) au travers de l'utilisation de deux granulométries différentes et de trois roches (granite sain, altéré et schiste) avec des eaux à teneur en nitrates et condition oxydo-réductrices naturelles contrastées
2. l'éventuelle influence d'une faune bactérienne sur la dénitrification (avril 2005) (Tableau 2) par la stérilisation de certains flacons

Tableau 1 : Modalités testées lors de la première série d'expérimentations en batchs en Novembre 2004

fraction	fine (F)			grossière (G)		
	granite sain (G)	granite altéré (A)	schiste (S)	granite sain (G)	granite altéré (A)	schiste (S)
eau riche en nitrate (F34)	FGF	FAF	FSF	GGF	GAF	GSF
eau pauvre en nitrate(PE)			FSPE	GGPE	GAPE	

Tableau 2 : Modalités testées lors de la seconde série d'expérimentations en batchs en Avril 2005. La granulométrie des roches est inférieure à 1mm et l'eau utilisée est riche en nitrates (F34).

	Granite sain (GS)	Granite altéré (GA)	Schiste (S)
non stérilisé	GS	GA	S
stérilisé	GSs	GAs	Ss





*Figure 24: les deux types de granite utilisés dans l'expérimentation en batch*

Les expériences ont été réalisées dans des flacons à plasma de 250mL surmontés d'un septum permettant le prélèvement par aiguille (Figure 25). Des échantillons de roche provenant du carottage d'un puits pour le granite sain et le granite altéré, et de cuttings pour le schiste ont été concassés de façon à obtenir deux fractions : une fine ( $<1\text{mm}$ ) et une plus grossière (1 à 4mm). Dans la seconde série d'expérimentations seule la fraction fine a été utilisée. La proportion de mélange roche : eau est d'environ 1 : 2 en masse. Dans la première série, les deux eaux testées sont F34 à concentration élevée en nitrates (environ 45mg/L) et des conditions naturellement oxydantes et PE, l'eau pompée, présentant des concentrations en nitrates faibles liées à des conditions réductrices favorisant la dénitrification (Tableau 3). Seule l'eau riche en nitrates a été utilisée dans la seconde série d'expérimentations pour une visualisation optimale d'une possible diminution des concentrations en nitrates. L'ensemble des flacons utilisés a été stérilisé par autoclavage à 120°C pendant 30 minutes. La modalité « stérilisée » correspond aux flacons ayant été stérilisés avec le mélange eau/roche, les autres ayant été passés à l'autoclave seuls. L'atmosphère de l'ensemble des flacons a été rincée à l'azote de façon à recréer les conditions d'anaérobiose rencontrées sur le site. C'est cette mise sous atmosphère inerte qui constitue le  $t_0$  des expérimentations. A noter que dans le cas de la première série, ce  $t_0$  correspond à 2-3 heures près à la mise en contact eau-roche alors que lors de la seconde série la réalisation de la stérilisation a nécessité une mise en contact des phases solide et liquide presque 48h avant la mise sous azote. Chaque modalité testée a été réalisée en double exemplaire. Les flacons ont été stockés à lumière et température ambiante sans agitation (des tests préliminaires ont montré une influence non significative de l'agitation en continue des flacons sur l'évolution des anions suivis). Après agitation manuelle, l'échantillon d'eau pour analyse a été prélevé à travers le septum et filtré à 0,2 $\mu\text{m}$ . Les prélèvements dans les flacons stérilisés ont été effectués avec des aiguilles à usage unique de façon à limiter

toute contamination entre flacons et avec l'atmosphère ambiante. Les anions ont été analysés dans les 48h par chromatographie ionique (DIONEX DX-100). Pour la seconde série l'alcalinité (mesure titrimétrique) et le fer (analyse ICP-MS) ont aussi été suivis au cours du temps.

*Tableau 3: Composition chimique des eaux utilisées*

	mg/L	Cl	NO3	SO4
1ère série				
F34		53	45	9
PE		69	2	67
2ème série				
F34		54	44	9



*Figure 25 : Flacons et prélèvement*

### 3 – Caractérisation de la dénitrification

#### 3.1 – Evolution des concentrations en nitrates

L'influence de la granulométrie et de la lithologie est clairement mise en évidence dans la première série d'échantillons mis en contact avec l'eau riche en nitrates (échantillons xxF) (Tableau 1 et Figure 26). Après un temps d'équilibration de 48h où aucune tendance particulière ne semble se dessiner, une baisse significative des concentrations en nitrates est observée dans les batchs composés de la fraction fine et ce, quelle que soit la lithologie. A l'opposé dans les flacons où la roche est sous sa forme grossière (1-4mm) les concentrations

restent relativement stables. Les résultats indiquent que la présence de granite altéré est plus propice au développement du processus de dénitrification que le schiste ou le granite sain.

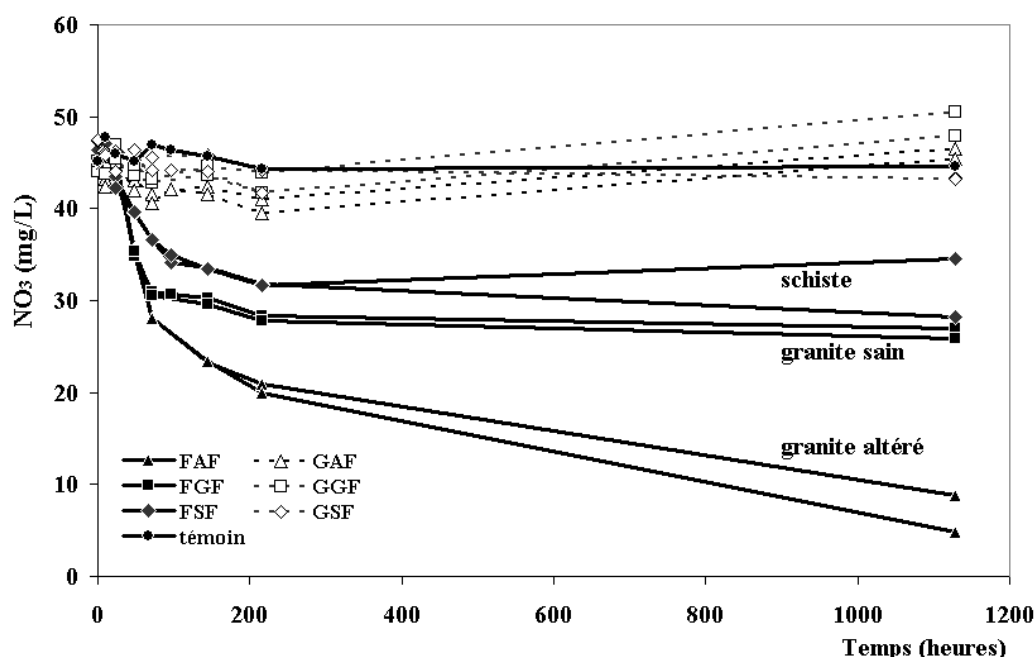


Figure 26 : Evolution en fonction du temps des concentrations en nitrates dans les échantillons mis en contact avec de l'eau riche en nitrates (série 1 – nov. 2004). L'explication des abréviations des échantillons est donnée Tableau 1

Les résultats de cette première série d'expériences mettent en évidence l'influence prédominante de la lithologie et surtout de la granulométrie sur le processus de dénitrification. La seule présence d'un type de roche ne suffit pas à l'initialisation de la dénitrification : la surface d'interaction eau/roche, maximisée dans le cas de la granulométrie fine, semble être le facteur limitant. Sur le site de Ploemeur où une dénitrification est observée lors de la mise en circulation du pompage, une sollicitation plus importante de la couche de transition de la fracture et une diffusion de l'eau potentiellement dénitrifiée de la matrice vers la fracture pourraient expliquer l'évolution des concentrations observées dans l'eau pompée.

### 3.2 – Cinétique

Quelle que soit la lithologie, la cinétique de la réaction est similaire et marquée par une vitesse de dénitrification rapide durant les premières heures avant un ralentissement voire une stagnation du processus (idem pour la seconde série voir Figure 28). De façon à mieux caractériser cette réaction nous avons donc cherché à connaître le modèle de réaction

cinétique permettant de la décrire. Il est courant de caractériser la vitesse d'une réaction chimique par son ordre :

- ordre 0 si la variation de concentration au cours du temps  $t$  est indépendante de sa concentration initiale
- ordre 1 si la variation de concentration dépend au temps  $t$  de la concentration de l'élément au temps  $t_1$
- ordre 2 : utilisé quand la vitesse de réaction varie avec le carré de la concentration (si un seul réactif) ou de la concentration initiale des deux réactifs

### 3.2.1 – Réaction d'ordre 0 : évolution linéaire

Dans la première série d'expérimentation, les données n'ont été comparées au modèle qu'à partir de la 24<sup>ème</sup> heure d'expérience, après l'atteinte de l'équilibre et correspondant au prélèvement précédent la première baisse significative des concentrations en nitrates. Entre 24 et 72 heures, l'évolution des concentrations en nitrates est parfaitement reproduite par la modélisation à l'aide une équation linéaire : un même taux de dénitrification de -0,31mg/L (granite sain) et -0,34mg/L (granite altéré) de  $\text{NO}_3/\text{heure}$  est observé dans les échantillons composés de granite (sain ou altéré) (*coefficients de corrélation supérieurs à 0,81 (pour  $n = 6$ ) qui est la limite statistique pour conclure à une corrélation entre deux variables avec un risque d'erreur  $\alpha$  de 0,05 - Fisher and Yates, 1938*) (Figure 27). Pour les échantillons avec schiste, la vitesse de dénitrification est près de deux fois plus faible avec un taux proche de -0,13 mg/L/h. Dans la seconde série, les taux de dénitrification entre 0 et 48h (décalage lié à la différence de  $t_0$  entre les deux expérimentations) dans les échantillons avec granite sont similaires à ceux de la première série : de -0,33 et -0,25mg/L/h pour le granite sain et le granite altéré respectivement (Figure 28). A noter tout de même que dans la première série c'est le granite altéré le plus réactif alors que c'est le granite sain qui montre la vitesse de réaction la plus forte dans la seconde. De même, l'échantillon de schiste utilisé pour la seconde série semble beaucoup plus réactif avec un taux de dénitrification de l'ordre de -0,58mg/L/h (plus réactif que les granites de la première série).

Entre 96 et 216h d'expérimentation, la pente associée à la diminution des concentrations en nitrates peut aussi être assimilée à une décroissance linéaire. Les coefficients observés sont de

0,02 à 0,04 mg/L/h dans la première série et restent plus élevés dans la seconde série de 0,09 à 0,10mg/L/h pour la même période de temps. Cette différence de vitesse de réaction entre la première partie de la courbe (48 premières heures de diminution) et la fin laisse apparaître un contrôle de la réaction par la concentration en nitrates et donc une réaction d'ordre 1.

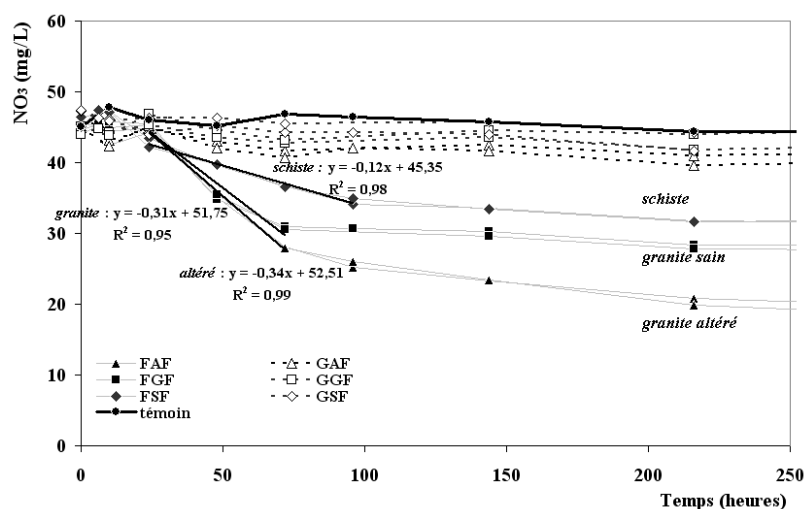


Figure 27 : Evolution des concentrations en nitrates dans la première série de batch. Application du modèle linéaire aux premières heures dans les batchs composés de la fraction fine.

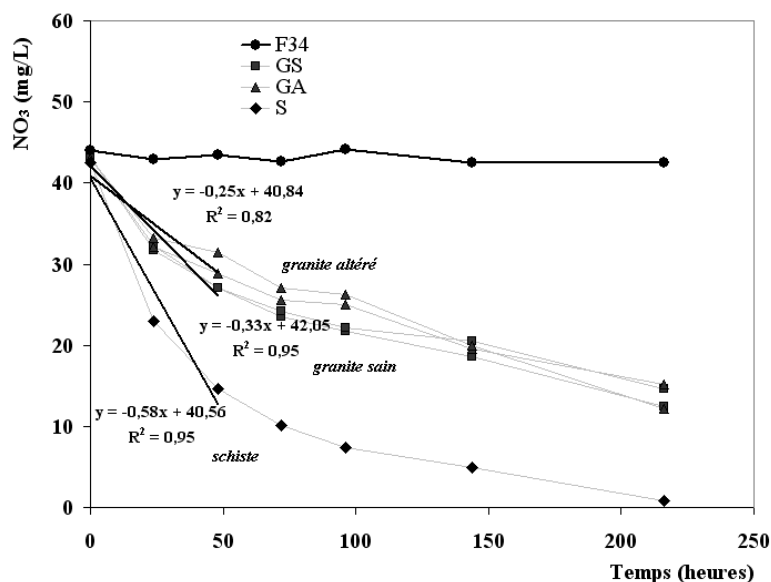


Figure 28 : Evolution des concentrations en nitrates dans la seconde série de batch. Application du modèle linéaire aux premières heures dans les batchs non stérilisés.

### 3.2.2 – Réaction d'ordre 1

L'évolution des concentrations en nitrates dans les deux séries de batchs a été comparée à une loi de puissance. Dans la première série d'expérimentation l'évolution a été modélisée de 24 à 216 h. Le point analysé à 1128h lors de cette première série n'a pas été pris en compte car sa position influence très fortement le modèle qui peut être utilisé (reproduit cette valeur mais plus les autres). Etant donné le laps de temps, des points intermédiaires seraient nécessaires pour une meilleure adéquation du modèle entre 216 et 1128h. Pour la seconde série, la modélisation concerne l'évolution des concentrations entre 24 et 216h (Figure 29 & Figure 30). Quelle que soit la série étudiée, les corrélations sont significatives ( $n=12$  la corrélation existe quand  $R$  est supérieur à 0,57 pour un risque  $\alpha = 0,05$  de se tromper - Fisher and Yates, 1938). Les exposants de la loi de puissance sont similaires dans les deux expérimentations pour les granites (de -0,21 à -0,38) indiquant une demi-vie  $t_{1/2}$  (temps nécessaire pour que les concentrations diminuent de moitié) de 630h pour le granite sain et 188h pour le granite altéré (pour le schiste  $t_{1/2}$  supérieur à 4000h). Dans la seconde série l'exposant de la loi de puissance permettant de modéliser l'évolution des concentrations en nitrates dans les échantillons avec schiste est de -1,38 soit beaucoup plus important que ceux observés avec le granite altéré dans la première série avec un  $t_{1/2}$  de seulement 35h. Dans cette seconde expérimentation, les deux granites montrent une réactivité plus forte avec des  $t_{1/2}$  de 96 et 105h pour le granite sain et le granite altéré respectivement. L'observation de cette relation d'ordre 1 est cohérente avec les observations réalisées en milieu naturel (Frind *et al.*, 1990; Pauwels *et al.*, 1998; Schürmann *et al.*, 2003; Legout *et al.*, in press). Les échantillons de la seconde série d'expérimentations ont été conservés pendant 3 mois. L'analyse des concentrations en nitrates 3 mois après le début de l'expérimentation, laisse apparaître des concentrations en nitrates, dans les flacons non stérilisés, inférieures à la limite de détection.

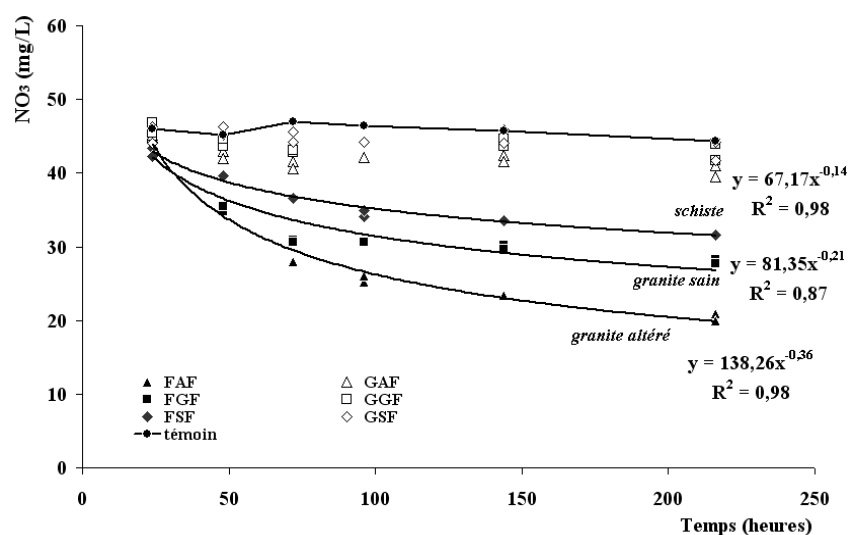


Figure 29 : Modélisation en loi de puissance de l'évolution des concentrations en nitrates de la première série entre 24 et 216h. L'explication des abréviations des échantillons est donnée Tableau 1

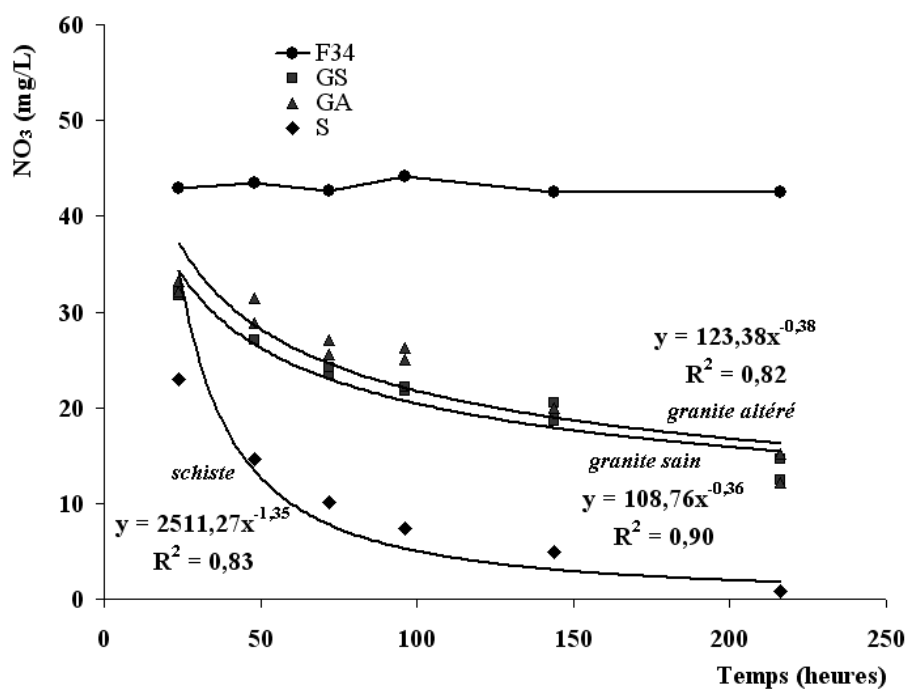


Figure 30 : Modélisation en loi de puissance de l'évolution des concentrations en nitrates dans la seconde série entre 24 et 96h. L'explication des abréviations des échantillons est donnée Tableau 2

### 3.3 – Identification du type de dénitrification

La baisse des concentrations en nitrates dans une eau naturelle peut être attribuée à plusieurs processus (Partie I -Chapitre II -2.2). La période de forte baisse des concentrations en nitrates (100-150 premières heures) est associée à de fortes concentrations en nitrites (jusqu'à 5mg/L dans les échantillons de granulométrie fine) (Annexe 1), l'origine de cette baisse a donc plutôt été recherchée au niveau des processus de dénitrification dissimilatrice de type bactérien que du côté de l'assimilation ou de la réduction dissimilatrice des nitrates en ammonium (DNRA).

En milieu naturel les conditions anaérobiques favorisent l'existence de la dénitrification hétérotrophe (oxydation de la matière organique) (Équation 2). Lors de cette réaction une mole de  $\text{CH}_2\text{O}$  est oxydée pour la transformation de 4/5 de moles de  $\text{NO}_3$  en  $\text{N}_2$ . Or les analyses en carbone organique dissous (non discutées) montrent des concentrations inférieures à 2mg/L insuffisantes pour le soutien de la dénitrification d'une eau à 30mg/L (exemple dans le granite altéré fin). La diminution des concentrations en nitrates associée à la quasi-absence de matière organique indique le caractère autotrophe de la réaction.

Le processus autotrophe permettant une perte de nitrates classiquement mis en évidence dans les milieux cristallins est la dénitrification couplée à l'oxydation de sulfures tels que la pyrite. Dans ce cas la diminution de la concentration en nitrates s'accompagne d'une augmentation des teneurs en sulfates dans les proportions définies par la stoechiométrie de la réaction mise en jeu. Ainsi dans le cas de l'oxydation du soufre des sulfures selon les termes de l'équation 2, le rapport entre la concentration (massique) en nitrates initiale et en sulfate finale est de 0,9. Lors de l'oxydation du fer de la pyrite le rapport reste dans le même ordre de grandeur avec une valeur de 1. Ainsi dans un graphique  $\text{NO}_3$  vs  $\text{SO}_4$  l'évolution des points au cours de la dénitrification autotrophe couplée à une oxydation des sulfures suit donc une droite de pente proche de 0,9 ou 1. Dans les batchs étudiés la diminution des concentrations en nitrates ne s'accompagne que d'une légère, voire d'aucune, augmentation de la concentration en sulfate (excepté pour les échantillons GSF) (Figure 31). Cette absence d'augmentation pourrait être expliquée par une précipitation des sulfates mais aucune diminution d'un cation qui pourrait co-précipiter (Ca ou Ba par exemple) n'a été observée, ne permettant pas de soutenir cette hypothèse. Il ne semble donc pas possible d'attribuer la perte de nitrates à ce processus d'oxydation des sulfures à l'exception des échantillons GSF qui peuvent être liés à la présence d'un grain de pyrite dans l'échantillon de roche utilisé.



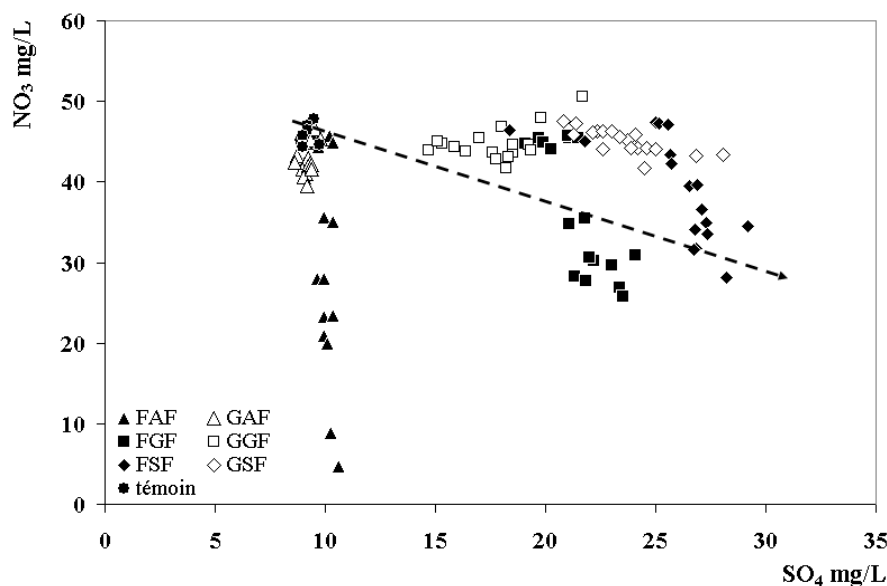


Figure 31 : Diagramme  $\text{NO}_3/\text{SO}_4$  des batchs de la première série avec l'eau F34. La flèche pointillée représente la droite suivie dans le cas d'une dénitrification autotrophe couplée à une oxydation des sulfures de l'eau initiale (témoin). L'augmentation des concentrations en sulfates discutées Partie I - Chapitre IV -4 peut donner une fausse impression. Il faut ici regarder l'évolution des concentrations modalité par modalité et pas dans son ensemble. L'explication des abréviations des échantillons est donnée Tableau 1

Le fer, potentiellement oxydable par les nitrates, peut être présent dans le milieu sous forme d'oxy-hydroxides mais aussi dans la structure minéralogique même de la roche (micas par exemple). Ce fer présent dans le milieu peut donc réagir avec les nitrates selon les termes de l'Équation 7 s'il s'agit de  $\text{Fe}^{2+}$  ou selon d'autres stoechiométries non encore définies (sujet de recherche actuel - Weber *et al.*, 2001) s'il s'agit de  $\text{Fe}^0$ . Le fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) produit de ces réactions d'oxydation du fer est très peu soluble et précipite donc rapidement dans le milieu. La réaction est donc difficile à mettre en évidence par le suivi des concentrations en fer dans la solution. Lors de la seconde expérimentation une tendance à l'augmentation de la concentration en fer en solution avec la diminution des concentrations en nitrates pour le granite altéré et le granite sain peut être mise en évidence (Figure 32). Lors de l'oxydation du fer, quelle que soit la réaction prise en compte, des protons sont libérés dans le milieu pouvant provoquer une acidification du milieu. La calcite est un minéral, bien que typique des roches carbonatées, qui peut être trouvé dans les granitoïdes en concentration permettant le contrôle par ce minéral des concentrations en calcium et de l'alcalinité du milieu (White *et al.*, 2005). Le suivi de l'alcalinité en fonction du temps et plus particulièrement en fonction des concentrations en nitrates montre une anticorrélation claire entre ces deux éléments (Figure 33). Cette augmentation de l'alcalinité du milieu doit pouvoir être liée à la dissolution de minéraux de calcite par une acidification liée à l'oxydation du fer.

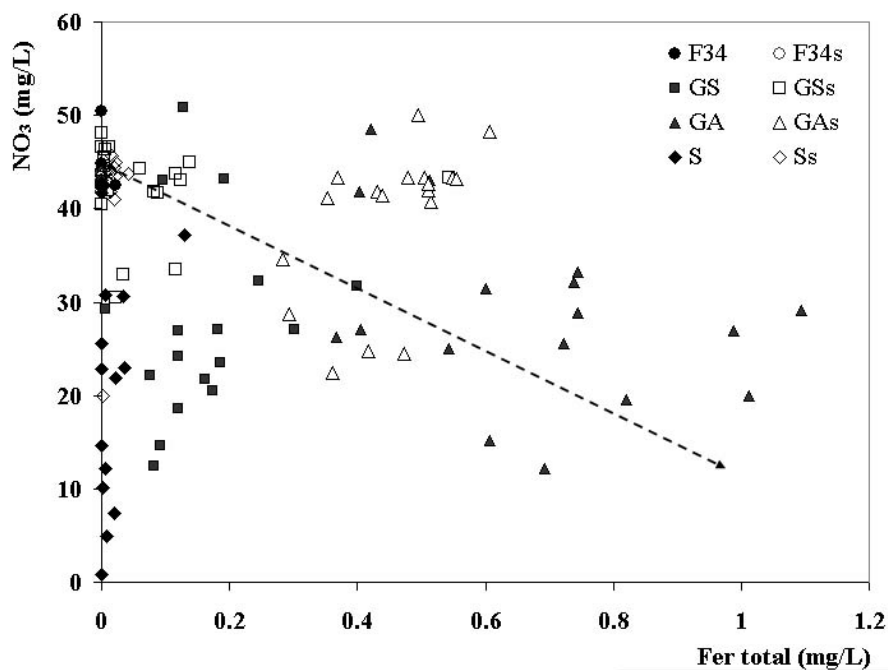


Figure 32 : Relation fer/nitrate dans les échantillons de la seconde série. La flèche pointillée représente la tendance pour les échantillons GA. L'explication des abréviations des échantillons est donnée Tableau 2

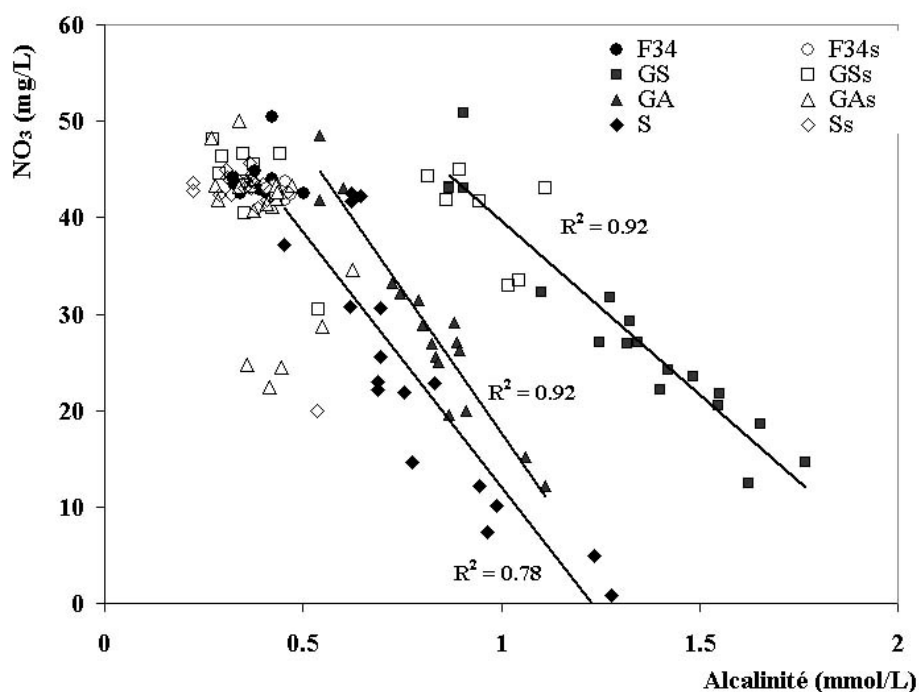


Figure 33 : Diagramme  $\text{NO}_3$ /alcalinité pour les échantillons de la seconde série. Les droites de corrélation linéaire des modalités GA, GS et S sont indiquées. L'explication des abréviations des échantillons est donnée Tableau 2

**Le couplage de la dénitrification avec l'oxydation du fer semble donc le processus le plus probable pour expliquer l'évolution des concentrations en nitrates dans les expérimentations. Sur le site de Ploemeur, une oxydation des sulfures a été mise en évidence en s'appuyant principalement sur l'augmentation des concentrations en sulfates. Les analyses isotopiques permettent de mettre en évidence la possibilité d'un mélange avec un pôle ancien riche en chlorures, il est possible qu'une part des sulfates observés soit liée à ce mélange (sur le site de Betton la forte concentration en chlorure est associée à une concentration en sulfate élevée) . Dans ce cas il est possible que la réaction autotrophe de dénitrification liée à la présence des sulfures ne soit pas le seul processus mis en jeu au niveau du site permettant l'atteinte des faibles concentrations en nitrates observées, la roche en elle-même pouvant soutenir une dénitrification par oxydation du fer.**

### **3.4 – Particularité de PE**

Sur le site de Ploemeur, malgré la mise en évidence d'une dénitrification, l'eau pompée ne présente jamais de concentrations nulles en nitrates mais plutôt de l'ordre de quelques mg/L. La mise en évidence de la cinétique d'ordre 1 permet de mieux comprendre cette concentration en nitrates non nulle. Lors de la réalisation de la première série d'expérimentation (avant la mise en évidence de la cinétique d'ordre 1), des expérimentations ont été réalisées avec l'eau pompée sur le site (PE) de façon à en suivre les concentrations en nitrates. De même que pour les batchs réalisés avec l'eau de F34, après les 48h de mise à l'équilibre, les concentrations en nitrates diminuent, passant même sous la limite de détection pour la modalité avec le schiste fin (Figure 34). Bien que de faible amplitude (de l'ordre du mg/L), la baisse de la concentration en nitrates observée pour la granulométrie plus grossière semble indiquer un processus de dénitrification. Cette légère baisse est aussi observée dans les flacons de la première série, indiquant la généralité du processus (Figure 26). Cette réaction avec la fraction grossière, significative mais de moindre ampleur, renforce, si nécessaire, l'importance de la surface d'interaction eau/roche dans la cinétique de la réaction. La présence de concentrations en nitrates dans les flacons à granulométrie grossière supérieures à celles du témoin en fin d'expérimentation n'est pas expliquée (ré-oxydation des nitrites du milieu ?).

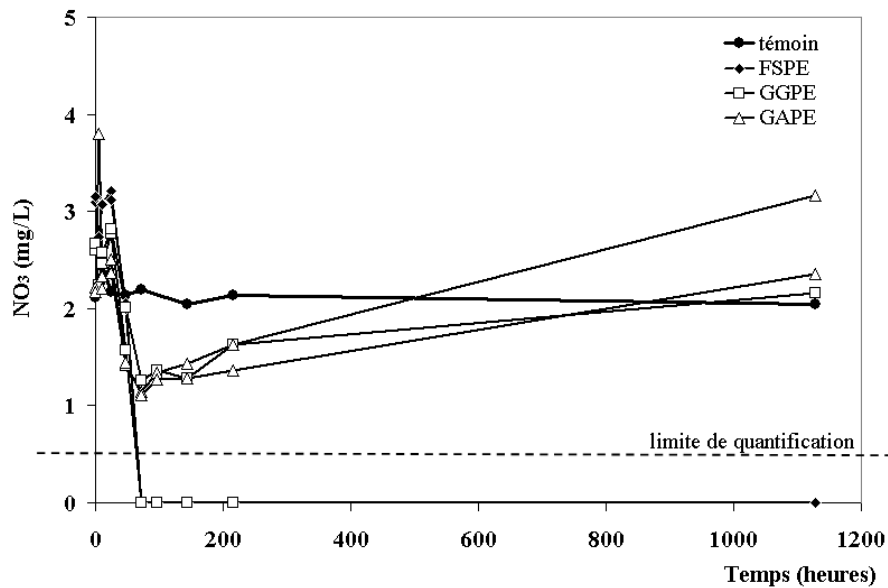


Figure 34 : Evolution des concentrations en nitrates dans les batchs de la série 1 avec l'eau pauvre en nitrates. L'explication des abréviations des échantillons est donnée Tableau 1

Sur le site de Ploemeur, les nitrates au niveau du puits exploité ne disparaissent que rarement, leur concentration est relativement stable autour de 5mg/L. La dénitrification complète dans la modalité schiste fin et PE de ces expérimentations en batch indique la potentialité de réaction complète entre l'eau et la roche du site. La mise en évidence de la loi cinétique d'ordre 1 pour la réaction de dénitrification dans l'expérience avec l'eau de F34 peut être transposée à cette modalité. Une cinétique d'ordre 1 implique que le temps nécessaire à la disparition complète des nitrates dans le milieu peut être extrêmement long. Le temps disponible aux interactions eau/roche/bactéries pour dénitrifier l'eau qui circule, est imposé sur le site par le pompage et son débit. Si la vitesse de circulation est rapide alors la dénitrification peut ne pas être complète. La relative stabilité des concentrations en nitrates au niveau du puits pompé semble indiquer que les variations de débit de pompage été/hiver sur le site ne permettent pas de modifier le temps de contact de façon significative pour le processus de dénitrification.

La relative stabilité des concentrations en nitrates et leurs concentrations non-nulles peuvent aussi être expliquées par l'existence d'un mélange. En effet le pompage peut imposer un mélange à rapport constant entre l'eau provenant de différentes fractures (certaines ne permettant pas de dénitrification d'autre avec une possible dénitrification par oxydation des sulfures) ou entre de l'eau des fractures et de la matrice environnante (dénitrifiée principalement par oxydation du fer).

### **3.5 – Influence biologique**

La seconde série d'expérimentation visait à mettre en évidence une éventuelle influence de la biologie et plus particulièrement de la microbiologie sur la dénitrification en comparant l'évolution des concentrations en nitrates dans des flacons stérilisés (autoclavés) ou non. Dans les flacons non stérilisés, de la même manière que lors de la première série d'expérimentation, une baisse des concentrations en nitrates est observée (Figure 35). Au contraire dans les flacons stérilisés les concentrations en nitrates restent stables. Il semble donc que le processus de dénitrification mis en évidence lors des deux séries d'expérimentations soit un processus biologiquement catalysé. La baisse des concentrations en nitrates observée au bout de 48h pour des échantillons stérilisés avec du granite (GSs) et 96h pour un des flacons stérilisés contenant du schiste (Ss), est attribuée à une contamination des échantillons par le milieu extérieur lors du prélèvement (aiguille de prélèvement non changée ?) ou une étanchéité imparfaite du septum (bouchon du flacon) utilisé.

L'origine des bactéries permettant la dénitrification de l'eau n'a pu être établie. L'ensemble eau+roche a été stérilisé conjointement dans les flacons ne permettant pas de connaître le milieu de vie des bactéries dénitrifiantes du milieu. De plus la roche a été stockée et broyée sans précautions particulières. Les bactéries favorisant la dénitrification peuvent avoir colonisé les échantillons de roche lors de leur stockage. Bien qu'il soit possible que les bactéries présentes dans les flacons utilisés lors de l'expérimentation en batch ne soient pas identiques à celles présentes sur le site, l'importance de la médiation bactérienne est tout de même mise en évidence dans ce travail.

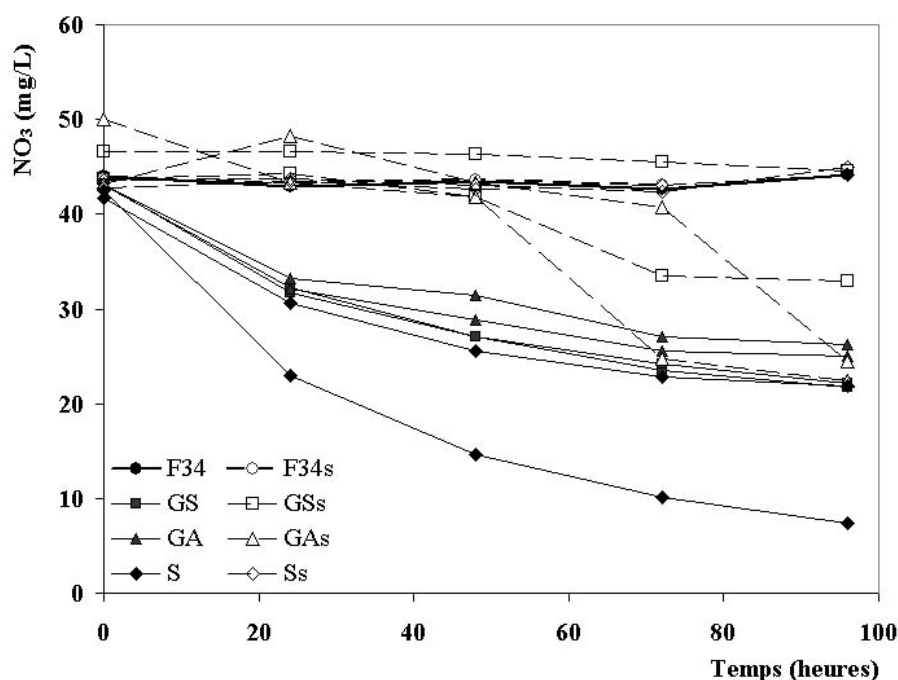


Figure 35 : Evolution des concentrations en nitrates dans les flacons de la seconde série d'expérimentation. L'explication des abréviations des échantillons est donnée Tableau 2.

Ces deux séries d'expérimentation en batch ont permis de réaliser une dénitrification en laboratoire avec des éléments du milieu naturel. Il est clairement établi que, contrairement à ce qui semble être observé sur le site de Ploemeur, ce soit une dénitrification autotrophe liée à l'oxydation du fer et catalysée par des bactéries qui permettent la diminution des concentrations en nitrates dans ces microcosmes.

## 4 – Relargage d'éléments

L'observation sur le site de Ploemeur d'une augmentation forte des concentrations en sulfates et chlorures depuis la mise en exploitation du site nous a conduits à nous intéresser à l'évolution des concentrations de ces éléments dans les échantillons. D'une manière générale dans tous les batchs, les concentrations en chlorures et sulfates sont supérieures à celles des batchs témoins (eau seule) (Figure 36).

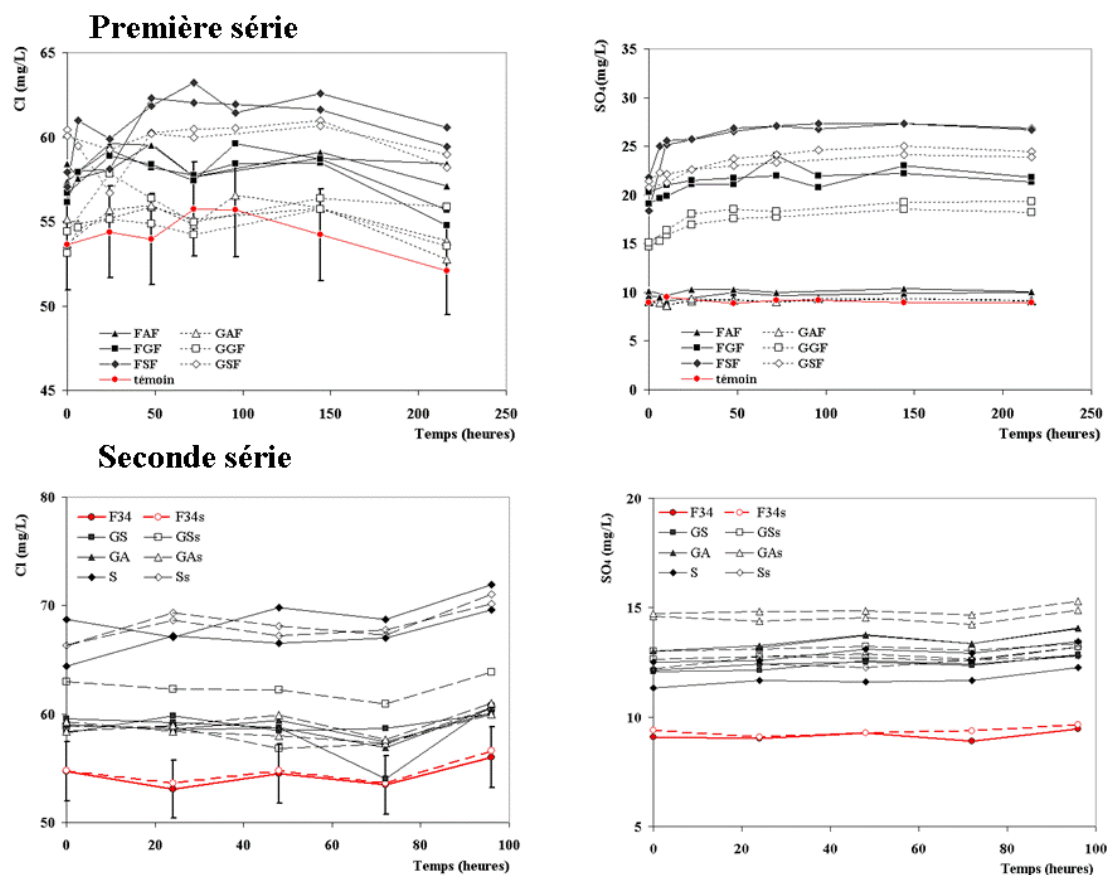


Figure 36 : Evolution au cours du temps des concentrations en Cl et SO<sub>4</sub> dans les batchs réalisés avec F34 dans la première et la seconde série. La barre d'erreur dans les graphiques concernant l'évolution des chlorures correspond aux 5% d'erreur analytique. Cette barre d'erreur est confondue avec les figurés dans le cas des sulfates.

Après un léger temps de mise à l'équilibre (aux alentours de 48h, non visible sur la seconde série de par le décalage du  $t_0$ ), les concentrations de ces deux anions restent relativement stables dans le temps (Figure 36). Les batchs réalisés avec les fractions grossières présentent des concentrations plus faibles que les fractions fines correspondantes. Les variations entre les eaux témoins et les batchs peuvent atteindre 10mg/L en sulfates (schiste fin première série) et 15mg/L en chlorures (schiste seconde série). Encore une fois la granulométrie semble jouer un rôle prépondérant dans ce processus. A l'inverse, il apparaît clairement que la stérilisation ou non des échantillons n'influe pas sur les concentrations, et donc que toute intervention biologique dans ce processus peut être négligée. De façon à augmenter les surfaces potentielles de réaction, les roches ont été concassées pour obtenir les deux granulométries utilisées. Cette préparation des roches peut aboutir à la mise en solution d'éléments composant les minéraux de la roche (inclusions fluides) ou de la microporosité.

Dans la première série d'expérimentations, ce relargage conduit à des concentrations en Cl et SO<sub>4</sub> fortement corrélées (Figure 37). En effet, excepté pour le granite altéré, le rapport Cl/SO<sub>4</sub> reste stable et est identique quelque soit la modalité (entre 0,4 et 0,6). L'homogénéité de ce rapport dans deux roches minéralogiquement différentes laisse supposer l'existence d'un contrôle externe sur le relargage. Lors de la circulation d'un fluide dans une roche, sa nature et sa porosité influent sur le nombre de pores connectés avec le milieu. Plus cette connexion est importante plus la quantité de fluide qui va pouvoir être emmagasiné sera importante. Ainsi la signature géochimique d'un fluide circulant dans le milieu peut être conservée dans la microporosité de la roche. Lorsque la roche ainsi broyée se retrouve en contact avec de l'eau, le fluide contenu dans la microporosité peut donc largement influencer la qualité chimique du milieu. Les plus fortes augmentations sont observées dans les batchs réalisés avec le schiste. La quantité globale de fluide pouvant être stocké dans la porosité liée à la foliation du schiste doit être plus importante que celle emmagasinée dans la structure grenue et jointive du granite (Banton and Bangoy, 1999).

Dans la première série d'expérimentation, le granite altéré ne montre pas de relargage important de chlorures (2-3mg/L) et pas d'augmentation significative de la concentration en sulfate par rapport à l'eau initiale. L'altération d'une roche est conjointe à la circulation d'eau au sein des fractures. Cette eau circulant dans les pores de la roche conduit au lessivage de la signature géochimique d'un fluide ayant pu circuler précédemment, la remplaçant par celle de l'eau en cours de circulation. C'est pourquoi les concentrations, et surtout les rapports entre éléments, dans le granite altéré sont proches de ceux de l'eau témoin.

Pour un des échantillons de schiste grossier (GSF) de cette première série, une oxydation de sulfure couplée à la dénitrification, semble exister (Figure 31 et Partie I -Chapitre IV -3.3)



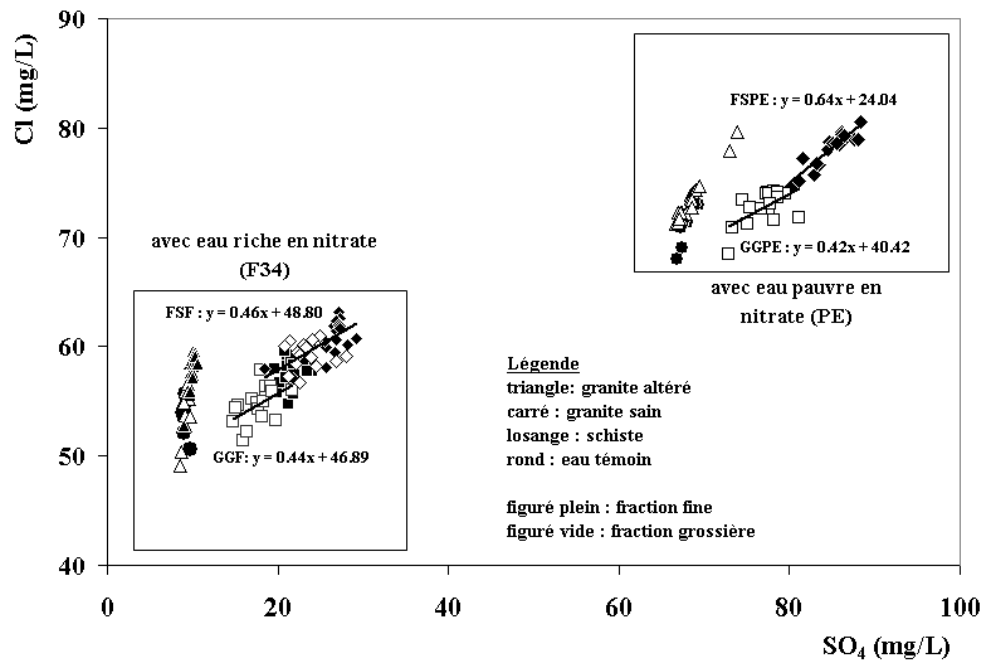


Figure 37 : Diagramme Cl/SO<sub>4</sub> des échantillons de la première série

Pour la seconde série les échantillons des roches utilisées ont la même origine que lors de la première série d'expérimentations : même carotte pour le granite et schiste issu de cuttings (broyats de roche récupérés lors du forage du puits). Le relargage observé dans la première série de batchs est attribué à la circulation globale d'un fluide sur l'ensemble du site, la même signature, et donc le même rapport Cl/SO<sub>4</sub>, devrait être observé lors de la seconde série d'expérimentations. Alors que l'augmentation en chlorures reste du même ordre de grandeur (bien que légèrement supérieure) que dans la première série d'expérimentations (5-10mg/L) celle en sulfates est beaucoup plus réduite (3 à 5mg/L) (Figure 37 & Figure 38). Lors de la première expérimentation le relargage préférentiel de Cl par rapport au SO<sub>4</sub> a été mis en évidence dans les roches altérées. Les granites de cette seconde série dans les batchs présentent un relargage intermédiaire entre une roche saine et une roche altérée. Il semble donc que les échantillons de granites utilisés pour la seconde série soient en cours de lessivage par l'eau qui circule, ce qui conduit à une position intermédiaire entre une roche saine et une roche lessivée.

Le schiste de la seconde série présente une réactivité accrue envers les nitrates (Partie I - Chapitre IV -3.1). Le relargage observé en Cl et SO<sub>4</sub> est proche de celui observé dans le cas d'une roche altérée. La réactivité forte et le comportement vis-à-vis du relargage de cet

échantillon laissent à penser que ce sont les cuttings d'un schiste altéré qui ont été utilisés (détermination visuelle difficile entre des cuttings d'un schiste sain et d'un schiste altéré).

De même que lors de la première série un des échantillons (2GSy, granite sain stérilisé mais contaminé) présente une augmentation des concentrations en sulfates pouvant être attribuée à une oxydation de sulfures. L'augmentation des concentrations en sulfates se fait dans ce cas sans augmentation des concentrations en chlorures.

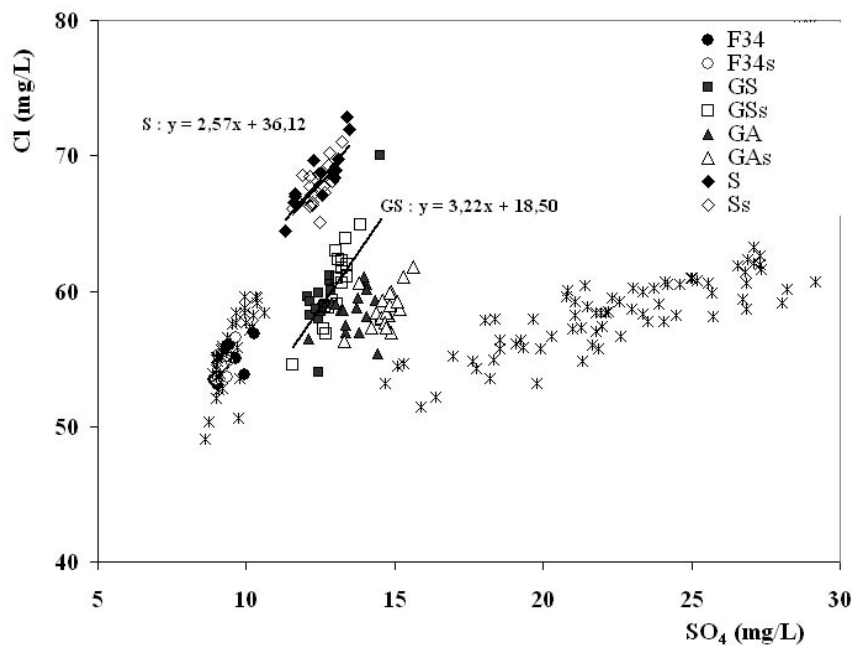


Figure 38 : Diagramme Cl/SO<sub>4</sub> des échantillons de la seconde série. Les croix représentent les échantillons de la première série.

La mise en évidence de ce relargage peut permettre d'expliquer l'augmentation rapide des concentrations en chlorures lors de la mise en exploitation du site de Ploemeur : l'ouverture à la circulation de nouvelles fractures a provoqué le lessivage de la microporosité de la couche de transition et de la matrice où a pu séjourner un fluide ancien ou une eau ayant stagné dans cette microporosité suffisamment longtemps pour que sa géochimie soit modifiée par les interactions eau-roche.

**Les résultats de ces expérimentations en batchs confirment l'importance de la surface disponible à l'interface eau/roche dans les réactions biogéochimiques. Dans les milieux fracturés, cette surface est maximisée lors d'une fissuration intense comme celle qui existe dans la couche de transition des fractures. Ainsi sur un site comme Ploemeur, la**

sollicitation plus importante de la matrice et de la couche de transition par le pompage peut permettre d'expliquer l'apparition de processus géochimiques fortement dépendant de la surface d'interaction eau/roche. Ces expérimentations mettent aussi en évidence l'influence double de la roche sur la géochimie du fluide : l'altération de la roche favorise l'apparition de processus biogéochimiques tels que la dénitrification alors que les roches saines peuvent influencer la chimie des eaux par le relargage d'éléments précédemment stockés dans la porosité de la roche. Ainsi l'observation sur le site de Ploemeur de concentrations en nitrates significatives malgré la présence d'une dénitrification peut être expliquée :

- soit par la cinétique d'ordre 1 de la réaction
- soit par une origine double de l'eau exploitée avec une eau dénitrifiée dans la matrice ou la couche de transition et une eau non dénitrifiée qui circule rapidement dans la fracture

## **Chapitre V – Isotopie du soufre et de l'oxygène des sulfates**

Beaucoup d'études (Grasby *et al.*, 1997; Otero and Soler, 2002) mettent en évidence la nécessité de coupler analyses géochimiques et isotopiques pour :

- caractériser les sources
- quantifier l'apport de chaque source au flux global
- caractériser les transformations biogéochimiques qui ont pu avoir lieu entre la source et le point de mesure

En effet, une réaction selon qu'elle est purement chimique ou catalysée biologiquement ne provoque pas le même fractionnement ( $\alpha$ , voir ci-dessous) et n'aura donc pas le même impact sur la composition isotopique des solutés restant dans le milieu à l'issue du processus (Kendall and Caldwell, 1998; Mitchell *et al.*, 1998; Lyons *et al.*, 2003). Dans le cadre global de la pollution azotée des eaux bretonnes, cet outil a été appliqué à la caractérisation du processus de dénitrification. En effet, l'oxydation des sulfures couramment couplée à une dénitrification en milieu cristallin (Partie I -Chapitre II -2.2) peut entraîner une signature isotopique particulière des sulfates (Toran and Harris, 1989; Strebel *et al.*, 1990; Clark and Fritz, 1997; Krouse and Mayer, 2000; Spence *et al.*, 2001). Dans le cadre de ce travail l'analyse des isotopes des nitrates dans les eaux à faible teneur (donc possiblement dénitrifiées) n'a pu être réalisée. Quelques analyses des isotopes des nitrates dans des eaux avec des concentrations relativement importantes ont été réalisées mais les données obtenues ne seront pas discutées car elles ne permettent pas d'apporter d'informations complémentaires sur l'étude du processus de dénitrification sur les sites.

## 1 – L'isotopie du soufre et de l'oxygène des sulfates dans le milieu naturel

---

Les analyses isotopiques sont basées sur la mesure du rapport entre un isotope lourd et léger de l'élément considéré comparée à la valeur de ce même rapport d'un standard. Cette mesure est souvent exprimée sous la forme d'un delta ( $\delta$ ) en ‰ calculé selon l'équation suivante :

$$\delta = \frac{R_{ech} - R_{std}}{R_{std}} \times 1000$$

*Équation 9*

Où  $R_{ech}$  est le rapport entre l'isotope lourd et l'isotope léger de l'échantillon

$R_{std}$  est le même rapport dans un standard

Lors d'une réaction chimique un des isotopes peut réagir préférentiellement et conduire à la modification du rapport isotopique entre le réactant et le produit. La variation de ce rapport est mesurée grâce au **fractionnement noté  $\alpha$**  :

$$\alpha = \frac{R_{reactant}}{R_{produit}}$$

*Équation 10*

Le **facteur d'enrichissement  $\varepsilon$**  peut aussi être utilisé pour modéliser la réaction préférentielle des isotopes. Il est exprimé en ‰ et est défini par :

$$\varepsilon = \delta_p - \delta_R = (\alpha - 1) \cdot 10^3$$

*Équation 11*

D'une manière générale il faut appliquer avec précaution au milieu naturel les résultats des expériences obtenues en laboratoire sur le fractionnement. En effet en laboratoire, ce sont souvent des composés dissous qui sont utilisés ce qui permet des réactions homogènes sur la surface de l'échantillon. En milieu naturel, au contraire, les composés sont souvent sous

forme minérale avec des vitesses de réaction hétérogènes suivant l'espace (Toran and Harris, 1989).

## 1.1 – Généralités sur les sulfates

Avec près de 2000 minéraux contenant plus ou moins de soufre, cet élément est à la 13<sup>ème</sup> place des éléments les plus importants dans la croûte terrestre (Paul and Clark, 1989). C'est un élément chimique essentiel à la vie bien que ses concentrations soient faibles dans les sols. En effet, c'est la présence du soufre et des ponts di-sulfides entre acides aminés soufrés (méthionine, cystine,...), qui permettent aux protéines d'acquérir leur structure secondaire, tertiaire voire quaternaire et d'être biologiquement actives. Le soufre est présent majoritairement sous forme organique dans les sols (sulfates, disulfures, sulfure,...) (Clark and Fritz, 1997). Le soufre sous forme élémentaire ( $S^0$ ) est rare dans le milieu naturel et les sulfites ( $SO_3^{2-}$ ) et les thiosulfates ( $S_2O_3^{2-}$ ) sont des espèces transitoires présentes en très faible concentration. Les sulfates présents dans un échantillon d'eau peuvent provenir de différentes sources :

- les précipitations (soufre marin)
- les sulfates anthropiques (fertilisants, industries,...)
- les évaporites
- les sulfures
- les sulfates organiques

La molécule de sulfate est composée de deux éléments : le soufre et l'oxygène chacun possédant plusieurs isotopes. Une étude complète de l'isotopie des sulfates nécessite donc d'analyser les rapports isotopiques de chacun de ces éléments. L'atome de soufre a 4 isotopes stables :

- $^{32}S$  d'abondance 95%
- $^{33}S$  pour 0,76%
- $^{34}S$  pour 4,22%
- $^{36}S$  pour 0,014%

La masse de chacun de ces isotopes leur confère une vitesse de réaction différente face aux processus et réactions géochimiques ou biogéochimiques. L'analyse du rapport entre deux de ces isotopes peut donc contribuer à identifier ces processus. Pour la détermination du rapport isotopique utilisé dans la définition du delta, les deux isotopes les plus abondants du soufre sont utilisés :  $^{34}\text{S}$  et  $^{32}\text{S}$ . Le rapport isotopique en unité delta est exprimé par l'équation suivante dans le cas des sulfates :

$$\delta^{34}\text{S} = \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{ech} - (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{std}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{std}} \times 1000$$

*Équation 12*

Le standard utilisé pour la détermination du  $\delta^{34}\text{S}$  est le rapport isotopique de la troilite ( $\text{FeS}$ ) de la météorite ferreuse du Cañon Diablo (noté CDT).

L'oxygène a 3 isotopes stables : le 16, 17 et 18, d'abondance respective de 99.759%, 0.037% et 0.204%. Pour la détermination du  $\delta^{18}\text{O}$  (Équation 13) le standard utilisé est le V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) :

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{ech} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{std}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{std}} \times 1000$$

*Équation 13*

Des échanges peuvent avoir lieu dans le milieu naturel entre isotopes de deux molécules spatialement proches de façon à rétablir l'équilibre isotopique du milieu. Dans le cas des sulfates, la molécule est composée d'un atome de soufre entouré de 4 atomes d'oxygène. S'il doit y avoir un échange isotopique au niveau du soufre il implique donc un échange des oxygènes entre l'eau (ou l'oxygène atmosphérique) environnant et les sulfates. D'après les expériences de Lloyd (1969) et Voge (1939) ces taux d'échange semblent très faibles et la molécule de sulfate reste stable dans les conditions environnementales standards (Pearson and Rightmire, 1980 ; Clark and Fritz, 1997 ; Krouse and Mayer, 2000). L'équilibre isotopique entre les sulfates et l'eau a une demi-vie de 1900 ans à 25°C et pH=7. L'équilibre du soufre entre les sulfures et les sulfates d'un côté, et l'oxygène des sulfates et de l'eau de l'autre, sont donc des réactions lentes qui sont souvent négligées dans les études en milieu naturel lorsque l'échelle des processus étudiés est courte et les températures faibles (par exemple elles ne peuvent pas être négligées dans les études sur les fluides géothermiques) (Pearson and Rightmire, 1980, Toran and Harris, 1989).

## 1.2 – Revues des valeurs des sources de sulfates

En règle générale, le fractionnement aboutit dans les espèces produites, à un enrichissement en  $^{34}\text{S}$  des espèces oxydées lorsque les réactions sont uniquement chimiques, alors que la proportion de  $^{34}\text{S}$  est plus faible (appauvrissement) dans les espèces réduites lorsque la réaction est biologiquement catalysée.

### 1.2.1 – Eau de mer

Le rapport isotopique du soufre des sulfates ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ) de l'eau de mer est considéré comme spatialement constant autour de 20-21‰ (Ault and Kulp, 1959 ; Thode et al, 1961 ; Sasaki, 1972 in Nriagu *et al.*, 1991, Pearson and Rightmire, 1980 ; Rees *et al.*, 1978; Clark and Fritz, 1997). Les sulfates d'origine marine ont généralement un  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  de l'ordre de + 9,5‰ (Nriagu *et al.*, 1991 ; Pearson and Rightmire, 1980 ; Clark and Fritz, 1997).

### 1.2.2 – Précipitations

Les sulfates des précipitations sont issus de plusieurs sources : marine, gaz biogéniques et industriels. Alors que les sulfates d'origine purement marine (embruns) ont des valeurs isotopiques de leur atome de soufre proches de celles observées dans la mer (entre + 15 et +25‰), l'influence des composés réduits gazeux conduit à des valeurs isotopiques dans les pluies ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ) comprises généralement entre -5 et +25‰ (Krouse and Mayer, 2000).

Dans l'atmosphère le soufre peut être trouvé sous forme réduite (Diméthyl sulfide (DMS) dans les embruns,  $\text{SO}_2$  dans les zones industrielles). L'oxydation de ces composés par l'oxygène atmosphérique ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$  de l'ordre de +23,5‰) a une influence certaine sur les valeurs des isotopes de l'oxygène des sulfates des précipitations, souvent positives aux alentours de + 10‰ (légèrement supérieures aux valeurs de l'eau de mer) (Clark and Fritz, 1997), avec une amplitude de variation assez large entre +7 et +17 ‰ dans les régions tempérées (Mayer *et al.*, 1995; Krouse and Mayer, 2000).

Ces valeurs isotopiques (en S et O) sont très variables spatialement (Mitchell *et al.*, 1998), mais aussi temporellement (Mayer *et al.*, 1995 ; Clark and Fritz, 1997). En absence de mesure sur le site même l'utilisation d'une gamme de valeurs semble recommandée.



### 1.2.3 – Evaporites

Les évaporites sont issues de la précipitation des sulfates d'une eau à forte salinité qui ne provoque pas de fractionnement significatif. La composition isotopique de ces composés est donc fortement dépendante de celle des sulfates initialement présents dans l'eau de mer. Au cours des temps géologique la composition isotopique du soufre des sulfates marins a varié entre +35‰ dans les mers cambriennes et +10‰ au Permien (Claypool *et al.*, 1980; Strauss, 1997). La valeur isotopique de l'oxygène des sulfates a, elle, varié entre +20 et +7‰ à l'échelle géologique (Krouse and Mayer, 2000).

### 1.2.4 – Sulfures

Les sulfures d'origine sédimentaire et océanique sont produits par la réduction biologique des sulfates et un fort fractionnement y est souvent associé. Ce fractionnement aboutit à une proportion plus élevée d'isotopes légers (et donc un  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  bas) dans les sulfures produits. Les valeurs généralement observées sont comprises entre -30 et +5‰ (Krouse and Mayer, 2000; Moncaster *et al.*, 2000).

Dans les roches plutoniques les minéraux sulfurés primaires présentent des valeurs entre 0 et +5‰ (Migdisov *et al.*, 1983) alors que pour les roches métamorphiques une variation importante peut être observée (de -10 à +25‰) (Krouse and Mayer, 2000).

### 1.2.5 – Sulfates d'origine agricole

En général, le  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  des sulfates d'origine agricole est compris entre 0 et + 10‰ et le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  entre +5‰ et +15‰ (Nriagu *et al.*, 1991). Les compositions isotopiques des fertilisants épandus dépendent fortement de la source des éléments utilisés pour leur fabrication. Les gammes de valeurs observées peuvent être très larges et la généralisation doit être utilisée avec précaution. Il semble que le sulfate d'ammonium présente des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  (de -1,1 à +0,4 ‰) plus faibles que les fertilisants de type NPK (de -6 jusqu'à + 11‰). Les  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  ne permettent pas de distinguer réellement la source de sulfates avec des valeurs comprises entre 7 et 15‰ homogènes pour l'ensemble des fertilisants (Moncaster *et al.*, 2000; Otero and Soler, 2002; Vitoria *et al.*, 2004).

D'une manière générale, excepté pour l'eau de mer, les gammes de valeurs observées pour chacune des sources sont plutôt larges. Les valeurs obtenues sur un même site peuvent être comparées entre-elles, les minéraux sulfurés ayant toujours un  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  plus faible que les sulfates des évaporites, mais la distinction à l'intérieur même d'un groupe (différents types de sulfures, de fertilisants) nécessite une caractérisation fine des sources possibles dans le contexte précis de l'étude.

### 1.3 – Isotopes des sulfates et processus biogéochimiques

Chaque processus biogéochimique aboutissant à un changement de forme du soufre influence les rapports isotopiques des produits mais aussi des espèces restant en solution.

#### 1.3.1 – Adsorption / précipitation / assimilation

Le fractionnement dû aux processus d'**adsorption-desorption** dans les sols est d'importance mineure (Mitchell *et al.*, 1998, Krouse and Mayer, 2000). La **précipitation** de minéraux sulfatés comme le gypse peut provoquer un léger fractionnement en S et O de l'ordre de -1,7 à -3‰ (Krouse and Mayer, 2000). Le fractionnement associé à ces deux processus est donc souvent négligé.

Alors que le fractionnement du soufre lors de l'**assimilation** est souvent considéré comme nul (Mitchell *et al.*, 1998; Krouse and Mayer, 2000), bien que quelques études semblent montrer un léger fractionnement en S lors de l'assimilation (Krouse and Grinenko, 1991; Novak *et al.*, 2003). Un fractionnement de l'oxygène des sulfates est associé aux processus et réactions dans la zone racinaire entraînant une diminution de la teneur en  $^{16}\text{O}$  de la solution (donc un  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  plus élevé) (Strebel *et al.*, 1990; Mayer *et al.*, 1995; Mandernack *et al.*, 2000).

#### 1.3.2 – Minéralisation

La minéralisation des composés sulfatés organiques et l'influence de cette réaction sur les caractéristiques isotopiques des solutions dépendent de leur nature (Mayer *et al.*, 1995). En effet, le soufre organique est trouvé sous deux formes principales : les esters de sulfates ayant un groupe  $\text{SO}_3^-$  et les molécules où le soufre est lié à un carbone (carbon-bonded sulphur) et présent sous la forme  $\text{SH}^-$ . Ainsi lors de l'oxydation, les esters seront moins influencés par l'oxygène environnant. N'ayant qu'un seul atome à incorporer, leur fractionnement sera donc

plus faible. Par contre les molécules carbonées soufrées (carbon –bonded sulphur) peuvent incorporer jusqu'à 75% d'oxygène provenant des molécules d'eau du milieu environnement impliquant une signature isotopique de l'oxygène proche de celle des molécules d'eau du milieu (Lloyd, 1968; Toran and Harris, 1989).

Concernant le soufre des études en tourbières ont mis en évidence un enrichissement en  $^{34}\text{S}$  de la solution résiduelle car le  $^{32}\text{S}$  minéralise plus vite (Alewell and Novak, 2001), le même processus a été observé dans une forêt de conifères (Novak *et al.*, 2003).

### 1.3.3 – Réduction dissimilatrice des sulfates (DSR)

La réduction dissimilatrice est la réaction à partir de laquelle les sulfates sont transformés en  $\text{S}^{2-}$  par les bactéries sulfato-réductrices (8 genres connus actuellement dont *Desulfovibrio sp.*) en conditions strictement anaérobies (Stumm and Morgan, 1996). Quand les sulfates sont réduits en sulfures, la solution s'enrichit en isotopes lourds car les bactéries préfèrent utiliser les isotopes légers, la réduction bactérienne provoque donc un enrichissement de la solution résiduelle en  $^{34}\text{S}$  et en  $^{18}\text{O}$  (le  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  et le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  augmentent) (Mizutani and Rafter, 1969 in Nriagu *et al.*, 1991 ; Lu *et al.*, 2001).

Le **fractionnement ( $\alpha$ ) associé en  $^{34}\text{S}$**  à la réduction dissimilatrice est compris entre +5 et -46‰ (White, 2001). L' $\epsilon_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}}$  associé est d'après les équations aux alentours de 70‰ à 20°C par une application stricte des conditions thermodynamiques. De telles valeurs d'enrichissement sont plutôt rencontrées lors de processus mantelliques ou géothermaux. Lorsque les réactions sont catalysées par les bactéries dans des conditions environnementales classiques, le  $\epsilon_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}}$  est plutôt autour de 20‰ (Clark and Fritz, 1997; White, 2001) et le  $\epsilon_{\text{H}_2\text{S-SO}_4}$  autour de -9‰ (Spence *et al.*, 2005).

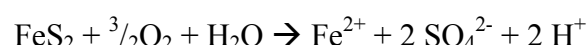
**La valeur isotopique de l'oxygène** des sulfates a tendance dans ce type de réaction à s'enrichir en isotope lourd puis à tendre rapidement vers une constante proche de l'équilibre thermodynamique entre les sulfates et l'eau (enrichissement d'environ 30‰) (Clark and Fritz, 1997). Ce phénomène de stabilisation du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  a été remarqué à plusieurs reprises en laboratoire, tout comme dans des expérimentations de terrain (Berner *et al.*, 2002).

Lors de la réduction dissimilatrice des sulfates (DSR) il y a donc enrichissement en chacun des isotopes lourds des sulfates. Sur le terrain, ce processus peut donc être mis en évidence

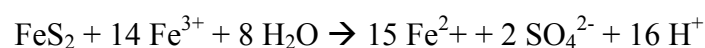
par des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  et  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  élevés et un rapport  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  plutôt faible comparativement aux eaux originelles. Cette tendance générale aux fortes valeurs isotopiques peut être minorée par l'arrivée de sulfates des autres compartiments avec des valeurs isotopiques différentes (comme ceux issus d'une oxydation dans la zone non saturée ou amont) (Mandernack *et al.*, 2000). Le rapport des enrichissements  $\varepsilon^{34}\text{S}/\varepsilon^{18}\text{O}$  est égal à 4 théoriquement mais il est souvent compris entre 2 et 4,5, un grand nombre de facteurs pouvant influencer cette réaction (Aquilina *et al.*, 1997; Feast *et al.*, 1997; Aharon and Fu, 2000). Il a été mis en évidence, dans un aquifère contaminé, une réduction dissimilatrice des sulfates sans variation de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ . Ceci est attribué à une réaction incomplète, sans destruction du complexe enzyme-sulfate supposée être l'étape primordiale où a lieu l'échange d'oxygène entre les sulfates et l'eau (Spence *et al.*, 2001).

#### 1.3.4 – Oxydation des sulfures

Les bactéries catalysant l'oxydation du soufre ont été découvertes en même temps que les bactéries nitrifiantes dans la fin des années 1880. Ces bactéries tirent leur énergie (ATP) de l'oxydation des composés sulfurés en produisant des sulfates. Plusieurs genres de bactéries peuvent catalyser cette réaction, les plus couramment cités sont *Thiobacillus sp.*, *Sulfolobus sp.* et *Thiomicrospira sp.* A l'intérieur de ces groupes certaines espèces peuvent remplacer l'oxygène (oxydant) par les nitrates (*T. denitrificans*) ou le fer (*T. ferrooxidans*) (Paul and Clark, 1989; Pelmont, 1993; Nordstrom and Southam, 1997). Les principales réactions d'oxydation des composés soufrés sont les suivantes :



Thiobacillus thiooxidans Équation 14



Abiotique Équation 15



Thiobacillus denitrificans Équation 6

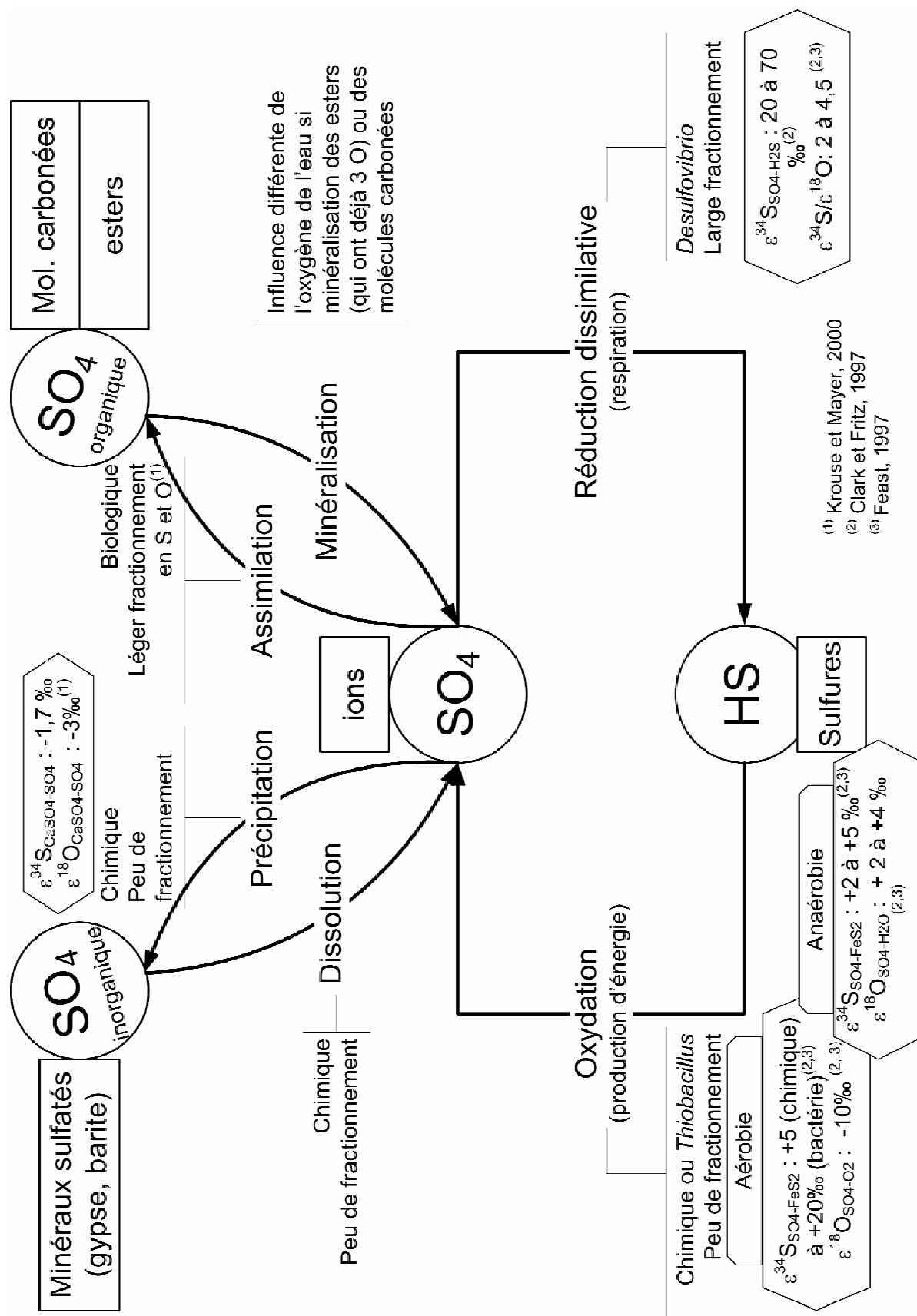
Le fractionnement observé pendant l'oxydation des sulfures dépend de la source du soufre (espèces initiales ou intermédiaires) mais aussi fortement de l'agent oxydant (biologique ou chimique) (Toran and Harris, 1989).

Lors de l'oxydation des sulfures par l'oxygène dissous un **fractionnement ( $\alpha$ ) en S** de l'ordre de 5‰ peut être observé et il est proche de 20‰ si des bactéries aérobies catalysent la réaction. Au contraire, dans le cas d'une oxydation anaérobie le fractionnement observé est plus faible et est compris entre 2 et 5 ‰ par rapport au sulfure initial (Clark and Fritz, 1997 ; Krouse and Mayer, 2000). Dans les conditions environnementales couramment rencontrées dans les aquifères, le fractionnement associé à l'oxydation des sulfures est souvent considéré comme non significatif et le  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  des sulfates produits est proche de la valeur isotopique des sulfures oxydés (Strebel *et al.*, 1990).

L'origine de **l'oxygène des sulfates** produits lors de cette oxydation dépend de l'environnement dans lequel l'oxydation a lieu. Les sulfites peuvent ainsi jouer un rôle primordial dans l'acquisition des valeurs isotopiques car ce sont des composés intermédiaires qui échangent facilement avec l'oxygène de l'eau (Toran and Harris, 1989; Strebel *et al.*, 1990; Krouse and Mayer, 2000). L'enrichissement dû à l'incorporation d'oxygène atmosphérique est aux alentours de + 10 ‰ alors que l'enrichissement par l'oxygène de l'eau ( $\epsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}}$ ) est de + 2 à + 4‰ et est souvent négligé (Clark and Fritz, 1997 ; Krouse and Mayer, 2000). En conditions anaérobies la majorité de l'oxygène proviendrait des molécules d'eau dans le cas d'une oxydation par le fer ferreux (Hendry *et al.*, 1989). Les expérimentations indiquent qu'en milieu abiotique 60 à 90% de l'oxygène proviendraient de l'eau pour seulement 45 à 75% pour les oxydations avec vecteur biologique (Toran and Harris, 1989). Dans le cadre d'une dénitrification associée à l'oxydation des sulfures une partie de l'oxygène des sulfates provient de celui des nitrates (Strebel *et al.*, 1990; Spence *et al.*, 2001). La valeur isotopique de l'oxygène des sulfates dépend donc du chemin réactionnel suivi et de l'oxygène pouvant être utilisé (atmosphérique, de la molécule d'eau ou de nitrate) (Spence *et al.*, 2001).

**Chaque réaction géochimique ou biogéochimique du cycle du soufre influe donc de manière plus ou moins caractéristique sur les valeurs isotopiques des sulfates restant en solution. La Figure 39 résume ces différentes réactions du cycle du soufre et leur potentielle influence (noté en enrichissement  $\epsilon^{34}\text{S}$ ) sur la solution. L'analyse des isotopes**

**des sulfates doit donc pouvoir permettre la mise en évidence des processus existant dans le milieu.**

Figure 39 : Cycle du soufre et enrichissement isotopique ( $\epsilon^{34}\text{S}$ ) associé aux réactions

## 2 – Isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates en milieu fracturé hétérogène

Sur chacun des deux sites étudiés en hydrochimie au cours de ce travail (Ploemeur et Betton) une dénitrification par oxydation des sulfures a été mise en évidence par l'étude de l'évolution des concentrations en nitrates et sulfates. Des analyses isotopiques ont été réalisées sur ces deux sites de façon à mieux caractériser ce processus et les possibles interactions entre les cycles du soufre et celui de l'azote.

### 2.1 – Isotopes des sulfates sur le site de Ploemeur

Parmi les trois stades réactionnels mis en évidence sur le site de Ploemeur (Partie I -Chapitre III -2) deux sont intimement liés au cycle du soufre : la dénitrification par oxydation des sulfures et l'oxydation des sulfures par le fer. De façon à valider les hypothèses émises sur ces processus, les isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates ont été analysés sur 13 points du site.

L'analyse du  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  en fonction des concentrations en nitrates et en sulfates met en évidence la relation entre la composition chimique des eaux et leur valeur isotopique (Figure 40). Sur le site il existe, en effet, une corrélation négative entre la concentration en sulfate et le  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  des eaux analysées : plus la concentration en sulfate est forte plus la valeur isotopique est faible. A l'inverse de fortes concentrations en nitrates sont associées à de fortes valeurs isotopiques.

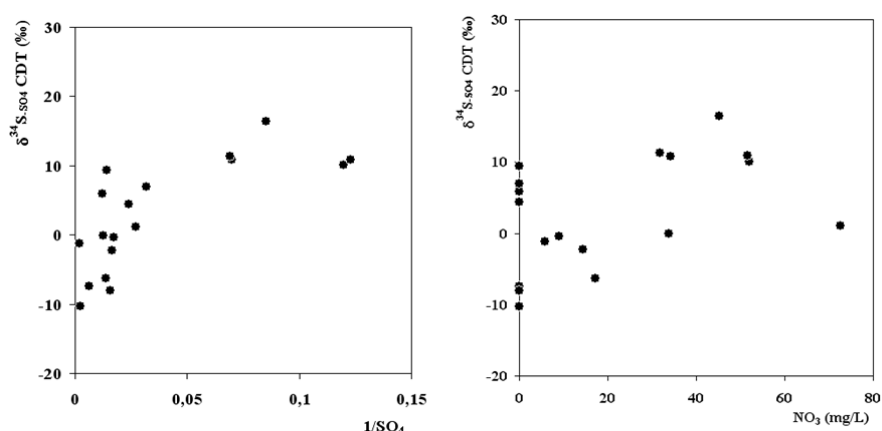


Figure 40 : Relation entre le  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  et les concentrations en sulfates (représentées en inverse) et les nitrates.



La compartimentation géochimique (les différents groupes) observée sur le site de Ploemeur à partir des analyses hydrochimiques est aussi mise en évidence dans l'étude isotopique des sulfates (Figure 41) :

- Le groupe III (concentrations moyennes et stables) est identifié par des valeurs élevées de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  et des  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  moyens. Ces valeurs isotopiques sont assez proches de celles observées dans les précipitations (Partie I -Chapitre V -1.2.2) indiquant une origine plutôt primaire (sans modification biogéochimique) des sulfates.
- Un seul point du groupe II (très influencé par les activités agricoles) a été analysé. Le groupe II est caractérisé par des concentrations en nitrates fortes attribuées à une activité anthropique avec une fertilisation intense. Le  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  de ce point est compatible avec les valeurs généralement observées dans des fertilisants de type sulfates d'ammonium ou organique (urée) (Vitoria *et al.*, 2004). Les sulfates épandus sur le site semblent toutefois avoir subi une légère modification géochimique comme le souligne la valeur en  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  légèrement plus faible que celle attendue dans les fertilisants (Partie I -Chapitre V -1.2.5). Cette valeur plus faible peut être expliquée par une assimilation des sulfates épandus puis une reminéralisation. Lors de la décomposition de la plante par exemple, les composés soufrés organiques incorporent l'oxygène des molécules d'eau ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  assez faible), ce qui aboutit à une diminution globale de la valeur isotopique de l'oxygène des sulfates entre les sulfates épandus et ceux du sol.
- Au niveau du groupe I (faibles concentrations en nitrates et fortes concentrations en sulfates), la zone de pompage peut être distinguée des autres puits du groupe. En effet PE, F11 et F31 présentent des valeurs isotopiques plus élevées. Les puits présentant les concentrations en sulfates les plus fortes (MF1, MF2, F36 et F28 en surface) présentent, eux, des rapports isotopiques très bas, qui sont souvent caractéristiques de l'oxydation des sulfures (Partie I -Chapitre V -1.3.4).

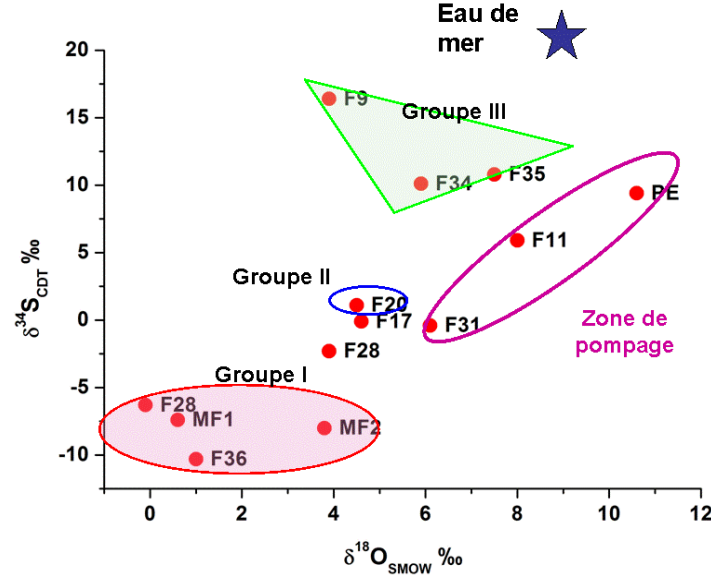


Figure 41: Diagramme  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  des eaux du site de Ploemeur.

Alors que l'origine des sulfates des groupes II et III semble clairement identifiée, les différences observées au sein du groupe I nécessitent une étude complémentaire pour déterminer plus précisément l'oxydant à l'origine des fortes concentrations en sulfates dans le groupe I (nitrate, fer ou oxygène).

### 2.1.1 – Oxydant des sulfures dans le groupe I

Lors de la formation de sulfates à partir des sulfures, les oxygènes nécessaires à la composition de la molécule sont prélevés dans le milieu. L'étude isotopique de l'oxygène des sulfates peut donc permettre de connaître les différentes sources d'oxygène, leur proportion relative et l'oxydant principal de la réaction. Dans le cas d'une oxydation des sulfures par l'oxygène, l'oxygène atmosphérique aussi bien que les molécules d'eau peuvent fournir les atomes d'oxygènes nécessaires à la molécule de sulfate. Le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  des sulfates nouvellement formés peut être estimé à partir de l'équation suivante (Van Everdingen and Krouse, 1985) :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = f_{\text{H}_2\text{O}}(\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}}) + f_{\text{O}_2}[0,825(\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + \varepsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{--O}_2}) + 0,125(\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}})]$$

Équation 16

Où :  $f_{O_2}$  et  $f_{H_2O}$  correspondent à la fraction d'oxygène et d'eau respectivement, dans le nouveau sulfate (la proportion d'oxygènes issus de la molécule d'eau varie généralement entre 25% pour un milieu non saturé à 75% pour une oxydation en milieu anoxique - Lloyd, 1968; Toran and Harris, 1989).

Avec (Clark and Fritz, 1997) :

- $\varepsilon^{18}O_{SO_4-H_2O}$  entre 2 et 4,1‰
- $\varepsilon^{18}O_{SO_4-O_2}$  entre -8,7 et -11,4‰
- $\delta^{18}O_{O_2}$  : 23,8‰

Dans le cas d'une oxydation par le  $Fe^{3+}$  en milieu complètement anoxique, tel que supposé sur le site, l'ensemble de l'oxygène des sulfates provient des molécules d'eau, le deuxième terme de l'Équation 16 (concernant la fraction d'oxygène) peut donc être négligé. Sur le site de Ploemeur le  $\delta^{18}O_{H_2O}$  a été mesuré aux alentours de -5,3‰ en moyenne (de -5,06 à -5,45‰). L'application de ces valeurs dans l'Équation 16 implique donc un  $\delta^{18}O_{SO_4}$  des sulfates nouvellement formés compris entre -3,3 et -1,3‰ suivant les valeurs d'enrichissement choisies. Les valeurs observées dans les puits avec de fortes concentrations en sulfates du groupe I (MF1, MF2, F36 et F28) sont plutôt aux alentours de +1‰ pouvant indiquer qu'une autre source d'oxygène que celui de l'eau, est utilisée. Si on estime que la seconde source d'oxygène est atmosphérique alors la fraction d'oxygène provenant des molécules d'eau permettant d'obtenir un  $\delta^{18}O_{SO_4}$  de 1‰ dans les sulfates du milieu, peut être estimée entre 80 et 70% à partir de l'Équation 16. Ces valeurs indiquent une forte influence de l'oxygène atmosphérique sur la valeur isotopique des sulfates produits dans ces puits. Les diagraphies chimiques réalisées sur MF1 et MF2 mettent en évidence une concentration en oxygène extrêmement faible (<1mg/L) à la profondeur où a été réalisé le prélèvement. Il paraît peu probable qu'une si faible proportion d'oxygène atmosphérique contribue à hauteur de 20% à 30% aux atomes d'oxygènes des sulfates produits. L'oxydant principal dans ces puits ne peut donc pas être l'oxygène atmosphérique. L'étude géochimique a mis en évidence une oxydation des sulfures couplée à une réduction des nitrates. Ces derniers peuvent aussi être une source d'oxygène pour les sulfates. La proportion de l'oxygène des nitrates par rapport à celle de l'eau pourrait être calculée en remplaçant les termes concernant l'oxygène atmosphérique par ceux des nitrates dans l'Équation 16, mais des données essentielles à ce calcul manquent sur le site. En effet la valeur de  $\delta^{18}O_{NO_3}$  des nitrates de l'eau présente sur le

site n'est pas connue et la forte variabilité des valeurs indiquées dans la littérature rend l'utilisation d'une valeur moyenne trop approximative. De même l'enrichissement qui peut être attendu entre les sulfates et les nitrates ( $\varepsilon^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-NO}_3}$ ) nécessaire pour la résolution du calcul n'a pu être trouvé dans la littérature. Enfin les sulfates présents dans le milieu ne sont pas uniquement liés à l'oxydation des sulfures, une partie des sulfates peut être issue des précipitations ou des fertilisants. La valeur isotopique de l'oxygène des sulfates peut donc résulter du mélange entre les sulfates appauvris en  $^{34}\text{S}$  de l'oxydation des sulfures par le fer et ceux plus enrichis des précipitations, des fertilisants ou de l'oxydation par les nitrates.

L'analyse de la valeur isotopique du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  de ces puits du groupe I indique que la majorité des oxygènes utilisés pour la molécule de sulfates sont issus des molécules d'eau, ce qui est compatible avec une oxydation des sulfures par le  $\text{Fe}^{3+}$ . Une influence des nitrates dans la composition isotopique de l'oxygène des sulfates ne peut être négligée étant donné que la valeur observée de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  est supérieure à celle attendue pour une influence unique des molécules d'eau. Par contre, il n'est pas possible de déterminer si cette influence est contemporaine de l'oxydation par le  $\text{Fe}^{3+}$  (il reste des nitrates en solution) ou si les sulfates présents dans le milieu sont un mélange entre ceux actuellement produits lors de l'oxydation des sulfures par le fer et ceux produits précédemment (lors du stade 2) par dénitrification.

Le  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  des puits PE, F31 et F11 (groupe I) situés sur la zone de pompage est compris entre 0 et +10‰, valeurs supérieures à celles observées dans les autres puits du groupe I (mettre les valeurs). L'analyse hydrochimique indique l'existence dans ces puits d'une oxydation des sulfures couplée à une réduction des nitrates (Tarits et al, 2006). Les  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  de ces puits peuvent s'expliquer par la présence de deux types de pyrites réactives sur le site : une très appauvrie en  $^{34}\text{S}$  et une seconde plus « lourde » la valeur maximale mentionnée dans la littérature pour les sulfures étant de +5‰, un mélange entre un  $\text{SO}_4$  d'origine agricole + une pyrite peu appauvrie peut conduire aux valeurs observées, l'hypothèse de l'oxydation d'une espèce sulfurée isotopiquement moins appauvrie ne peut être, sur la base des  $^{34}\text{S}$ , écartée. Cependant, le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  de ces puits est lui-aussi plus élevé que ceux des autres puits du groupe I, avec des valeurs comprises entre +6 et +11‰. Ces valeurs indiquent (selon l'Équation 16) une proportion d'atomes d'oxygène issus des molécules d'eau comprise entre seulement 0 et 32%, ces valeurs seraient plutôt compatibles avec une oxydation en zone non saturée. Or, ces puits sont profonds et situés dans la zone saturée de l'aquifère avec des concentrations en oxygène faibles ne pouvant pas soutenir une oxydation des sulfures par

l'oxygène atmosphérique. Un autre processus pour expliquer les valeurs isotopiques des sulfates va devoir être proposées.

Par ailleurs, malgré des concentrations plutôt faibles en sulfates pour des puits appartenant au groupe I (mais tout de même élevées pour des eaux souterraines en milieu cristallin) les valeurs de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  des points de la zone de pompage sont compatibles avec une oxydation des sulfures par les nitrates (des calculs précis seraient nécessaires mais, comme mentionné précédemment, certaines données manquent).

### 2.1.2 – Schéma général de circulation

D'après l'étude géochimique du site de Ploemeur, le groupe III est représentatif de l'eau initialement présente sur le site de pompage. Lors de l'oxydation des sulfures par les nitrates dans un premier temps, puis par le fer, l'isotopie des sulfates de l'eau va évoluer des valeurs observées dans le groupe III à celles du groupe I. Un chemin réactionnel lié à l'oxydation des sulfures par les nitrates puis par le fer peut donc être mis en évidence par les données isotopiques (Figure 42).

La position de F20 (groupe II) dans ce chemin réactionnel peut indiquer un processus d'oxydation des sulfures voire de dénitrification. Dans le milieu souterrain la présence de biofilms bactériens (Partie I -Chapitre II -1) peut permettre l'existence d'un processus comme la dénitrification dans un milieu où l'oxygène est encore présent. Pour ce point les valeurs isotopiques peuvent donc être expliquées soit par une origine agricole ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  compatible avec celles des fertilisants et processus d'assimilation qui conduit à un fractionnement en O – voir Partie I -Chapitre V -2.1), soit par l'existence d'une dénitrification dans des microsites ou même, très certainement, d'un mélange de ces deux processus.

Les puits du groupe I (PE, F11) situés dans la zone de pompage semblent être le résultat de processus contrasté concomitants dans l'espace et ou le temps. Les points sont situés hors du chemin réactionnel « type » mis en évidence entre les points du groupe III et ceux du groupe I, et leurs valeurs isotopiques sont intermédiaires entre celles des puits du groupe I et une eau au sulfate isotopiquement enrichi avec une influence éventuelle de sulfates originaires du groupe III (Figure 42). La position de ces points indique la présence de sulfates d'origine variée :

- sulfates issus de l'oxydation des sulfures par les nitrates

- sulfates issus d'un pôle profond isotopiquement riche
- éventuellement sulfates d'origine anthropique liés à une influence d'eau de type groupe III

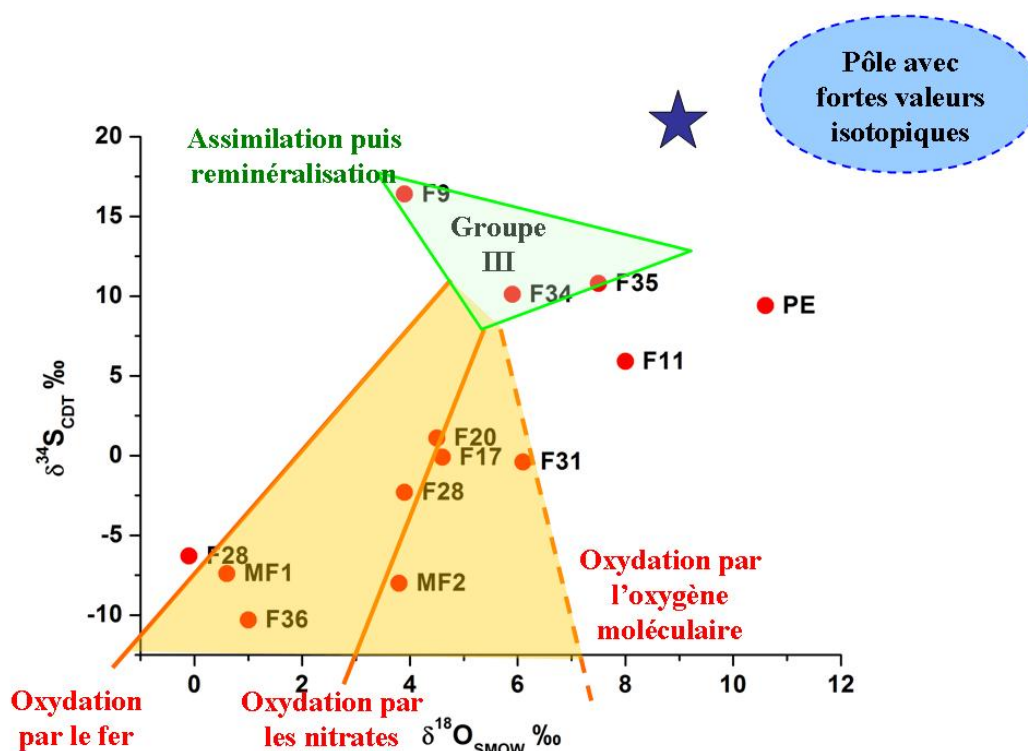


Figure 42 : Schéma synthétique des sources et processus à l'origine de l'isotopie des eaux sur le site de Ploemeur.

Sur le site de Ploemeur en plus des processus biogéochimiques mis en évidence par l'étude hydrochimique (dénitrification et oxydation des sulfures) et validé par l'analyse isotopique, un fluide profond (situé probablement à une profondeur supérieure à 100m car non échantillonné directement) semble influencer la composition chimique des eaux dans la zone d'exploitation du site. Les caractéristiques géochimiques de ce fluide ne sont pas contraintes et sa proportion dans l'eau exploitée ne peut donc pas être estimée, les fluides profonds présents dans la croûte continentale pouvant avoir des compositions chimiques extrêmement variables (Bucher and Stober, 2000).

## 2.2 – Isotopes des sulfates sur le site de Betton

Les isotopes des sulfates sur le site de Betton montrent, comme sur le site de Ploemeur, une corrélation assez forte avec les concentrations en nitrates et en sulfates. Les données isotopiques concernant la zone altérée et leur relation avec la dénitrification sont analysées dans l'article réalisé sur ce site (Partie I -Chapitre III -1). Ces données sont complétées ici par l'étude des isotopes du soufre et de l'oxygène de la zone profonde.

### 2.2.1 – La zone altérée à Betton

La zone altérée de Betton est échantillonnée au travers des puits Pz1 à Pz4 (Figure 21 page 44). L'étude de l'isotopie des sulfates du site (Figure 43) montre un  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  faible associé à une faible concentration en nitrates au niveau de Pz1 indiquant l'existence d'une dénitrification liée à une oxydation de sulfures. Ce puits est situé sous la zone humide et dans une partie de la nappe considérée comme captive. Les concentrations faibles en carbone limitent la dénitrification hétérotrophe et favorisent le couplage de la dénitrification à l'oxydation des sulfures (ubiquistes dans les roches métamorphiques). Entre avril 2004 et mars 2005 l'augmentation des valeurs isotopiques des sulfates associée à une augmentation des concentrations en nitrates et une baisse des sulfates indique une proportion de sulfates issus de l'oxydation des sulfures plus faible voire un arrêt du processus biogéochimique. Les rapports isotopiques restent inférieurs à ceux observés dans le puits exploité (similaires, a priori, à l'eau de Pz1 avant dénitrification). Cette position intermédiaire peut être expliquée par un mélange entre des sulfates anthropiques identiques à ceux du puits exploité et les sulfates produits l'hiver précédent par l'oxydation des sulfures ou actuellement dans des microsites où les conditions réductrices nécessaires sont conservées.

Au niveau de Pz2 les concentrations en nitrates et en sulfates sont interprétées comme résultant d'une dénitrification autotrophe. Pourtant les rapports isotopiques ne sont pas aussi faibles que ceux observés dans Pz1 en avril 2004. Il semble donc que les sulfates présents dans ce puits ne soient pas uniquement issus de l'oxydation des sulfures mais qu'une part de ces derniers, comme il est interprété sur Pz1, soit liée à un mélange entre deux sources de sulfates : anthropiques et liés à l'oxydation des sulfures.

Pz4 présente une très faible minéralisation interprétée comme le résultat de transferts rapide à travers la zone non saturée. Cette vitesse de transfert élevée permet à l'oxygène

atmosphérique d'atteindre une profondeur importante (supérieure à la dizaine de mètre dans ce cas) sans être consommé. Le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  élevé est compatible avec une oxydation des sulfures par l'oxygène atmosphérique (uniquement 40% d'oxygène provenant de la molécule d'eau - Équation 16). En mars 2005, l'analyse isotopique indique une valeur de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  plus faible pour un  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  similaire pour les deux dates. La mise en pompage du site favorise l'apparition d'un mélange au droit de Pz4 entre l'eau rapidement infiltrée (et faiblement minéralisée) et l'eau fortement influencée par les activités anthropiques (similaire à l'eau exploitée) riche en nitrates. Le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  élevé, pour le site, de Pz4 a été interprété comme une influence importante de l'oxygène atmosphérique dans l'oxydation des sulfures (d'après l'Équation 16). A l'inverse la diminution du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  observée après le début de la mise en exploitation peut résulter des mélanges induits par le pompage. Le changement de conditions physiques conduisant au mélange peut aussi conduire à un transfert de l'oxygène plus limité et donc une influence des molécules d'eau au niveau de la formation des sulfates plus importante. De plus les nitrates amenés dans le milieu par le mélange peuvent oxyder les sulfures présents et conduire à une diminution du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  des sulfates produits. La diminution du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  peut aussi résulter d'un simple mélange entre différentes sources de sulfates (ceux présents dans Pz2 ou Pz1 et ceux du puits exploité par exemple).

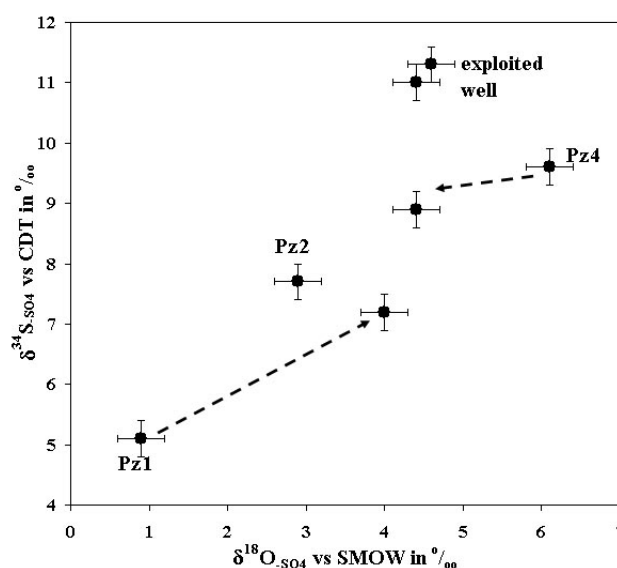


Figure 43 : Diagramme  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  des eaux de la nappe d'altérite de Betton. Les flèches indiquent l'évolution des concentrations entre le prélèvement d'Avril 2004 et Mars 2005.



### 2.2.2 – Isotopie de la zone profonde

La zone profonde est représentée sur le site de Betton par les puits Pz6 à Pz8. Les caractéristiques de la zone sont détaillées Partie I -Chapitre III -1.3.

Les données isotopiques de la zone profonde se distinguent par leur  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  plus élevé que dans la zone altérée (Figure 44). L'eau échantillonnée à la surface de Pz6 et Pz8 présente des valeurs isotopiques similaires à celles de Pz4 en avril 2004 dans la zone altérée. De la même façon que pour Pz4 ces valeurs relativement élevées du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  peuvent être expliquées par une oxydation des sulfures par l'oxygène atmosphérique. En effet ces points ont été prélevés au niveau de la surface de la nappe et un transport de l'oxygène en profondeur par un mécanisme d'infiltration rapide comme sur Pz4 n'est pas à exclure.

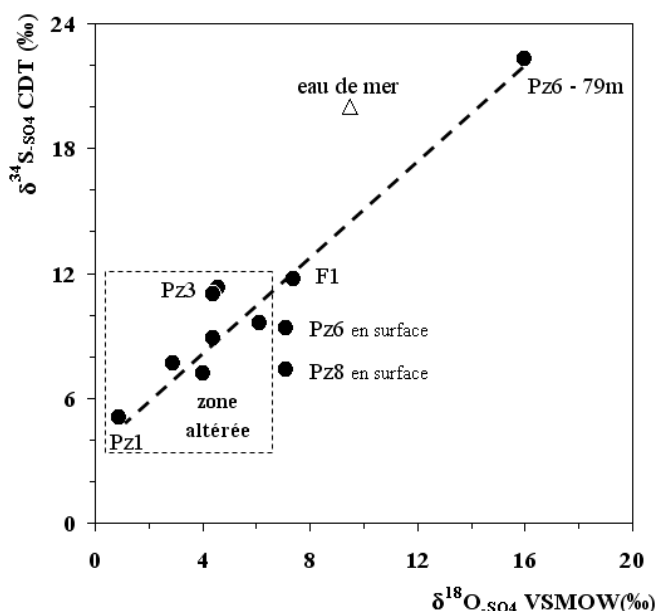


Figure 44 :  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  des eaux du site de Betton

En profondeur la minéralisation de Pz6 est très importante (600mg/L de Cl et 300mg/L de  $\text{SO}_4$ ) et l'analyse de l'isotopie du soufre et de l'oxygène des sulfates indiquent des valeurs extrêmement élevées supérieures à celles observées dans l'eau de mer actuelle. De tels rapports isotopiques sont souvent indicateurs d'une réduction dissimilatrice des sulfates, mais la forte concentration en sulfate observée dans ce puits ne permet pas de valider cette hypothèse. L'analyse du  $^{11}\text{B}$  de cette eau indique l'origine marine du bore (Partie I -Chapitre III -1.3) et donc des sulfates associés. Les isotopes stables de l'eau ( $^2\text{H}$  et  $^{18}\text{O}$ ) de Pz6 restent proches de la droite météorique indiquant la présence d'eau actuelle (Figure 45). Durant l'ère

tertiaire l'eau de mer présentait des valeurs isotopiques du soufre et de l'oxygène des sulfates proches de celles observées au niveau de Pz6 (Clark and Fritz, 1997). La dernière transgression marine sur le bassin Rennais date de l'ère tertiaire et est datée à 2,6 MA (Piacenzien) par les argiles de Redon (Morzadec-Kerfourn, 1997; Guillocheau *et al.*, 2003). L'ensemble des indices isotopiques associés à l'histoire géologique de la zone laisse donc à penser que la salinité présente sur le site est liée à cette transgression marine du tertiaire. L'eau de mer qui, à cette époque, recouvre les terres s'est infiltrée dans le sous-sol et a rempli les fissures et fractures de la roche mais aussi l'ensemble de la microporosité. Alors que les macropores (fractures, fissures) situés en surface sont rapidement lessivés par les eaux météoriques, la zone plus profonde, généralement située sous le niveau marin, est protégée de ces boucles de circulation rapide. Il existe des boucles de circulation plus profondes dont la vitesse est plus lente. Ces dernières n'ont permis qu'un lessivage partiel de la zone profonde et la signature de cette eau marine reste encore présente dans certains micropores de la roche ou fractures peu connectées. Ceci indique aussi que l'eau prélevée au niveau de Pz6 n'est pas une eau marine « fossile » : dans les fractures profondes l'eau circule lentement et échange avec la matrice des solutés tels que les sulfates qui eux, ont une origine marine tertiaire. L'influence d'un mélange, sur les isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates des eaux météoriques de ces boucles profondes est assez réduite, les concentrations en sulfates des eaux météoriques et donc l'apport qui pourrait en résulter, étant proportionnellement très réduit par rapport aux très fortes concentrations présentes dans la microporosité. Par contre au niveau du carbone le mélange avec des eaux météoriques souvent riches en CO<sub>2</sub> peut influencer fortement l'isotopie du carbone de l'eau, c'est pourquoi les données de la datation au <sup>14</sup>C réalisée précédemment, ne sont pas concordantes avec une origine tertiaire. Dans les zones exutoires naturelles ou forcées (comme un pompage) ces boucles de circulation profondes remontent à la surface et peuvent se mélanger avec les eaux des nappes plus superficielles et l'influence sur l'isotopie des sulfates peut être beaucoup plus importante (exemple de Pz6 et en surface).

L'eau prélevée au niveau de F1 (forage d'exploitation) n'est pas uniquement celle du réservoir profond. La pompe située vers 40m prélève un mélange entre l'eau de la zone altérée et les eaux profondes. L'isotopie du soufre et de l'oxygène des sulfates au niveau de ce point semble indiquer un mélange entre Pz6 et la zone altérée.

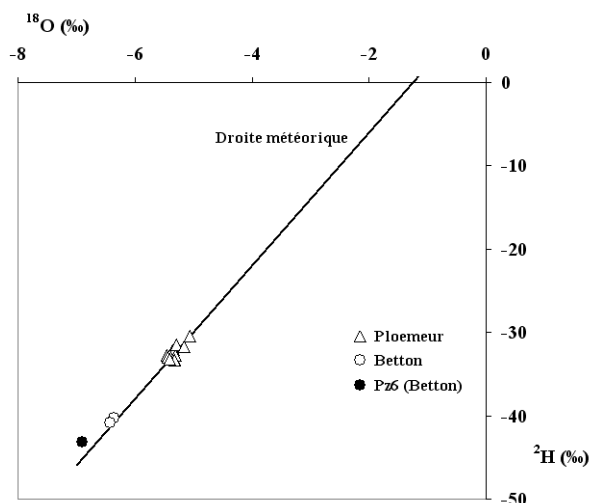


Figure 45 : Isotopes stables de l'eau à Ploemeur et Betton

## 2.3 – Isotopie du soufre et de l'oxygène des sulfates à l'échelle de la Bretagne

D'autres études de l'isotopie des sulfates ont été réalisées sur des sites situés en milieu fracturé hétérogène<sup>7</sup> :

- à Kerbernez site de l'ORE AgrHys situé dans le Finistère à proximité de Quimper et fortement anthropisé (Molénat & Pauwels, communication personnelle, données non publiées)
- à Pleine-Fougères, zone riparienne avec une zone humide fortement développée (Négrel and Pauwels, 2004)
- à Naizin (sous bassins de Kervidy et la Villeneuve), site de l'ORE AgrHys présentant une agriculture très intensive (Pauwels *et al.*, 2000; Négrel and Pauwels, 2004)
- à Loperec ancienne mine désaffectée où un drainage minier acide a été mis en évidence à la fin de l'exploitation (Pauwels, communication personnelle, données non publiées)
- sur l'Arguenon en contexte fracturé hétérogène (Durand, 2005)

A l'aide des interprétations réalisées sur les sites et celles des deux sites étudiés lors de ce travail, l'ensemble des données a été traité conjointement de façon à caractériser de manière globale l'isotopie du soufre et de l'oxygène des sulfates dans le contexte géologique breton et sa relation avec le cycle de l'azote (Figure 46 - Annexe 2).

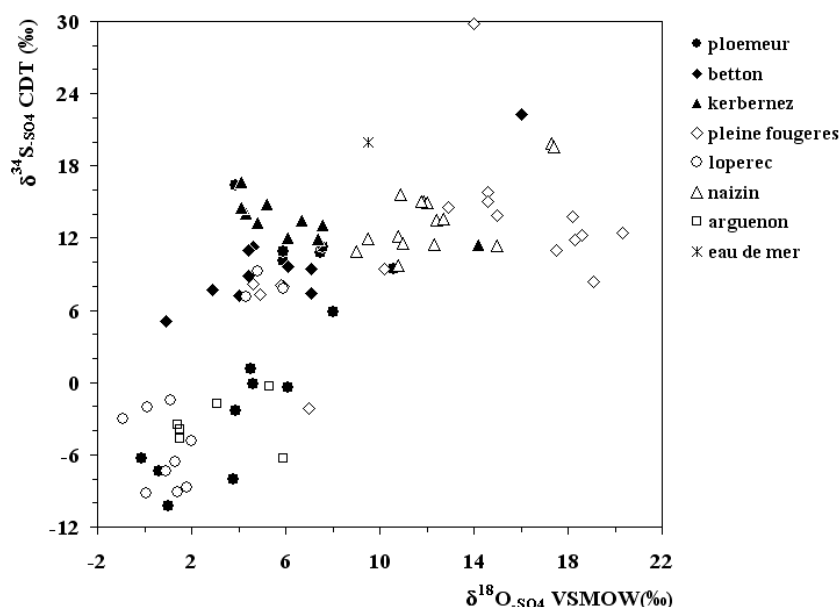


Figure 46 : Diagramme  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  des eaux de différents sites en milieu fracturé hétérogène.

La synthèse de l'ensemble des études isotopiques sur ces sites permet de mettre en évidence, associé à chaque compartiment hydrogéologique, l'ensemble des processus pouvant influencer sur l'isotopie du soufre et de l'oxygène des sulfates à l'échelle de la Bretagne (Figure 47).

Les sulfates des précipitations sont pour partie d'origine marine dont l'isotopie est relativement bien contrainte. Le rapport isotopique des sulfates des précipitations va donc varier en fonction de la source directe de ces anions : embruns (sulfates marins) ou DMS (diméthylsulfide) qui est un gaz organique produit pendant la décomposition des cellules planctoniques (Krouse and Mayer, 2000). Suivant la proportion entre ces deux sources la teneur isotopique des sulfates qui arrivent sur le sol, pourra avoir plus ou moins dévié du rapport isotopique de l'eau de mer. Dans la zone racinaire les processus d'assimilation puis de reminéralisation des sulfates conduisent souvent à une baisse du  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  sans fractionnement significatif sur le soufre. Les  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  observés sur l'ensemble des sites bretons (entre 5 et

<sup>7</sup> Des descriptions des sites de Kerbernez, Pleine-Fougères et Naizin peuvent être trouvées Partie II -Chapitre III -1

10‰ sur les points où il n'y a ni réduction ni oxydation) indiquent que le cycle du soufre dans le sol est très actif. Les fertilisants constituent aussi une source de sulfate non négligeable de sulfates dans les sols. Au niveau du toit de la nappe les sulfates des eaux lessivées du sol sont donc le résultat d'un mélange à trois pôles : les précipitations, les sulfates nouvellement minéralisés et les fertilisants. Suivant les pratiques agricoles sur le site, sa distance à la mer et sa réactivité biogéochimique les valeurs observées dans les eaux des zones de recharge ou peu profonde (comme Kerbernez, certains points du site de Ploemeur et le puits exploité de Betton par exemple) peuvent être très variables.

Dans les bassins versants bretons, les fonds de vallées sont souvent des zones fortement hydromorphes. Dans ces zones humides, telles que celle existant à Pleine-Fougères ou à Kerbernez (représenté par 1 seul point – F1c - Figure 80), les conditions réductrices qui s'y développent permettent une dénitrification des eaux mais aussi une réduction des sulfates qui y circulent. De même que pour la réduction des nitrates (Partie I -Chapitre II -2.2) deux types de réaction peuvent être distingués : la réduction dissimilatrice (étape de la séquence redox d'oxydation de la matière organique – Partie I -Chapitre II -2.1) ou assimilatrice qui correspond à la transformation des sulfates en molécules organiques telles que les esters ou les molécules carbonées soufrées lors de l'assimilation par les plantes. Lors de la réduction dissimilatrice les sulfates sont transformés en composé gazeux  $H_2S$  (Équation 4). Cette réaction s'accompagne d'un fort enrichissement en  $^{34}S$  et  $^{18}O$  de la solution résiduelle ( $\delta^{34}S_{SO_4}$  et  $\delta^{18}O_{SO_4}$ ). Alors qu'une réduction des sulfates est suspectée sur la majorité des points de la zone humide de Pleine-Fougères, seul un puits présente des caractéristiques isotopiques ( $\delta^{34}S_{SO_4} = 29,8\text{‰}$  et  $\delta^{18}O_{SO_4} = 14\text{‰}$ ) compatibles avec une réduction dissimilatrice des sulfates. Les autres puits présentent un fractionnement en oxygène important mais associé à un fractionnement faible en soufre. Ce comportement isotopique peut être expliqué par une réduction des sulfates assimilative. Dans la zone humide de Kerbernez, le point échantillonné présente des caractéristiques isotopiques compatibles elles aussi avec une réduction assimilative des sulfates bien que les concentrations en sulfates soient élevées.

Dans les milieux cristallins les sulfures sont des minéraux accessoires assez répandus. Lors de la circulation des eaux souterraines en profondeur, ces minéraux peuvent être oxydés par les solutés présents (oxygène, nitrate ou fer). Isotopiquement l'oxydation du soufre (sous la forme sulfure comme  $FeS_2$  par exemple) conduit couramment à de faibles valeurs de  $\delta^{34}S_{SO_4}$  liées à un faible fractionnement des sulfures souvent isotopiquement légers ( $\delta^{34}S_{FeS_2}$  compris

entre -30 et +5 ‰). Malgré cette tendance globale vers des valeurs faibles le  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  des sulfates produits lors de l'oxydation n'est pas similaires sur tous les sites. A Betton, les sulfates de Pz1 présentent une valeur positive aux alentours de +5 ‰ indiquant un  $\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS}_2}$  de la pyrite oxydée dans la gamme haute des valeurs couramment observées. A l'inverse, à Lopérec ou à Ploemeur les valeurs isotopiques des sulfates sont beaucoup plus faibles indiquant un  $\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS}_2}$  aux alentours de -8‰. Sur un même site il n'existe pas forcément une valeur unique de l'isotopie du soufre des sulfures. En effet suivant l'histoire géologique de la zone plusieurs phases de minéralisation peuvent avoir eu lieu et les sulfures produits peuvent être isotopiquement différents. Ainsi sur le site de Plancoët (22), il a été mis en évidence dans le même type de roche (des phtanites) deux types de pyrite avec des valeurs isotopiques du soufre contrastées : de -13 à +1,8‰ (Durand, 2005). Sur le site de Naizin les valeurs de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS}_2}$  oscillent sur une gamme moins large, entre +4 et +6,9‰ (Pauwels *et al.*, 2000). A Lopérec les données mettent ainsi clairement en évidence, même s'ils n'ont pas été directement analysés, la présence de deux types de sulfures : un type proche de -4‰ et l'autre de -12‰. Cette variabilité isotopique du soufre des sulfures influe directement sur celle des sulfates produits lors de l'oxydation des sulfures. Ainsi à Lopérec et sur l'Arguenon les  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  observés sont proches de ceux attendus. De même à Ploemeur (puits du groupe I ayant atteint le stade 3) et à Betton, les  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  des eaux où les sulfures sont oxydés, sont compatibles avec les valeurs isotopiques des sulfures couramment observés dans la région. Sur le site de Naizin les données hydrochimiques et isotopiques (du soufre et de l'oxygène des sulfates mais aussi de l'azote des nitrates indiquent l'existence d'une dénitrification couplée à une oxydation des sulfures (Pauwels *et al.*, 1998; Pauwels *et al.*, 2000). Replacés dans le contexte général des isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates dans la région bretonne, les  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  observés semblent élevés pour ce type de processus d'autant plus que sur le site les  $\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS}_2}$  sont compris entre +4 et +6,9‰. L'agriculture sur ce site est très intensive et une forte influence des sulfates des fertilisants épandus sur l'isotopie du soufre, et de l'oxygène, des sulfates n'est donc pas à négliger.

Différents oxydants peuvent intervenir dans la réaction d'oxydation des sulfures et conduisent à une forte variabilité sur l'isotopie de l'oxygène. L'oxygène des sulfates produit est, en effet, largement dépendant de l'oxydant et des sources d'oxygène présents dans le milieu (Équation 16 et Partie I -Chapitre V -2.1.1). Cette grande variabilité pour les valeurs des rapports isotopiques du soufre et de l'oxygène des sulfates lors de l'oxydation conduit à l'observation

de comportements distincts des isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates suivant les sites voire les zones à l'intérieur de ces sites (Figure 47).

La mise en évidence d'une oxydation des sulfures nécessite donc une interprétation conjointe des données hydrochimiques (quels sont les oxydants disponibles ?) et isotopiques du site. A l'échelle de la Bretagne, quel que soit le site l'oxydation des sulfures se traduit par des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  inférieurs à + 6‰ et des  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$  inférieurs à +5‰ excepté dans les cas où l'agriculture est intensive et où les sulfates des fertilisants se mélangent avec les sulfates produit par oxydation et donc influence l'isotopie du soufre et de l'oxygène des sulfates du site étudié.

Sur le site de Naizin le  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  devrait donc pouvoir être interprété comme le résultat du mélange entre les sulfates de l'oxydation et ceux des fertilisants or les valeurs isotopiques du soufre des sulfates présents sur le site sont supérieures à ce pôle « fertilisants ». La présence de ce pôle ne permet pas, seul, d'expliquer la valeur du  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  de l'eau du site de Naizin. Sur le site de Betton il a été clairement mis en évidence une eau ancienne, isotopiquement très légère signature d'une eau de mer datant de la dernière transgression tertiaire. Sur le site de Naizin un point (analysé à deux reprises) présente des valeurs isotopiques assez proches de celles observées à Betton. Ce point présente une composition chimique compatible avec une eau profonde et ancienne (Pauwels *et al.*, 2000). Lors de la dernière transgression marine, l'eau de mer a dû s'infiltrer dans l'ensemble des fissures et fractures de la roche mais aussi dans la microporosité de cette dernière. D'après les données géologiques cette transgression est mise en évidence dans différentes zones de la Bretagne, il ne semble donc pas impossible de retrouver des indices dans différentes nappes du sous-sol breton. L'existence de ce pôle profond permet de valider l'hypothèse émise sur le site de Ploemeur (Partie I -Chapitre III -2) et d'expliquer les valeurs élevées des isotopes du soufre des sulfates du site de Naizin.

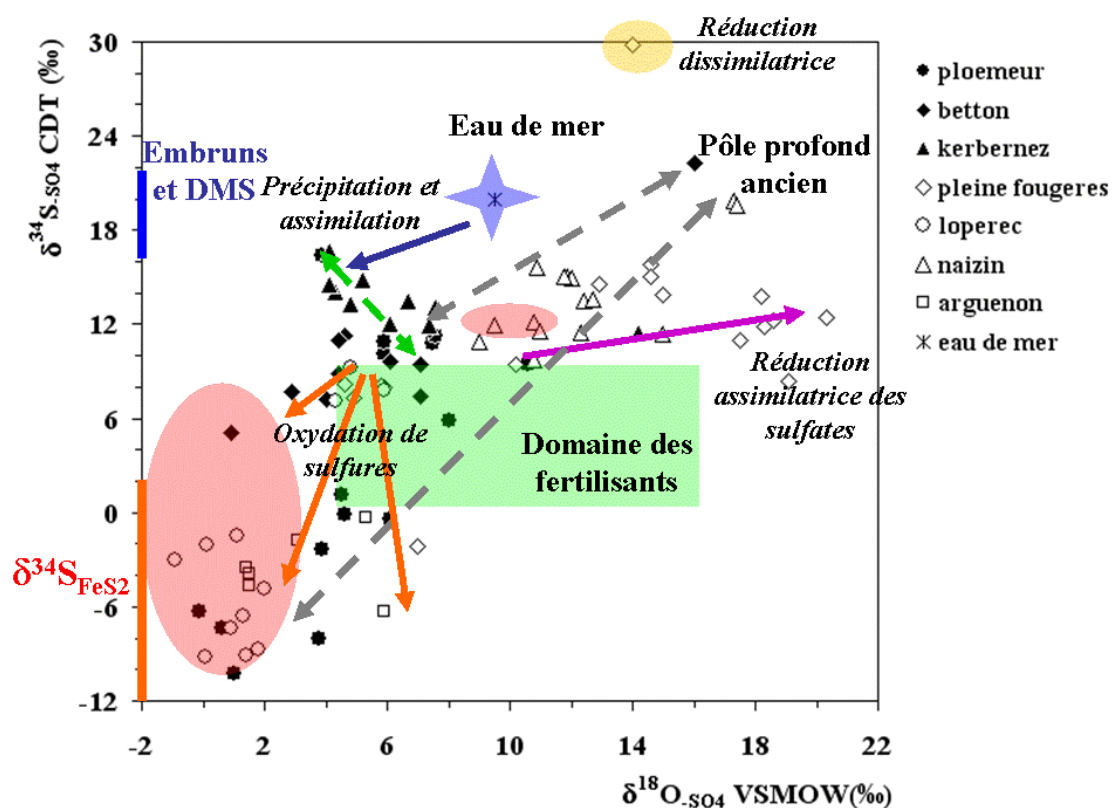


Figure 47 : Isotopie des sulfates en Bretagne et interprétation

L'étude des isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates sur un ensemble de sites de la région bretonne a permis de mettre en évidence la complexité du cycle du soufre dans le sol et le sous-sol breton mais aussi sa forte interaction avec le cycle de l'azote. Les sulfates présents dans le sol sont souvent fortement influencés par les pratiques agricoles et l'épandage de fertilisants et par un cycle du soufre actif (assimilation et reminéralisation). Alors que dans les zones humides c'est une réduction dissimilatrice des sulfates qui est couramment envisagée, il semble que dans les zones humides liées aux aquifères de socle breton ce soit principalement une réduction assimilatrice qui est à l'origine de la diminution des concentrations en sulfates. Comme l'ont mis en évidence de nombreuses études géochimiques sur différents sites, l'oxydation des sulfures est un processus ubiquiste dans la région bretonne et interagit souvent avec le cycle de l'azote au travers de la dénitrification par oxydation des sulfures. La variabilité des sulfures, des sources d'oxygène et des possibilités de mélanges conduisent à une large gamme de rapports isotopiques caractérisant ce processus. Cette étude a permis la mise en évidence directe (Naizin, Betton) ou indirecte (Ploemeur) de la présence d'un pôle



**isotopiquement enrichi sur l'ensemble de la région. L'analyse des indices isotopiques et géologiques convergent vers une origine marine datant de la dernière transgression au Piacenzien (Tertiaire, 2,6MA). L'interprétation des données isotopiques du soufre et de l'oxygène des sulfates semble indiquer une influence non négligeable de ce pôle sur les eaux actuellement en circulation**



## Conclusion

### 1 – Résultats principaux

---

Le suivi hydrochimique de deux sites situés en zone fracturée hétérogène, les analyses isotopiques et les expérimentations en batch ont permis de mieux contraindre les caractéristiques de l'hydrochimie des aquifères qui se développent dans ce type de milieu :

- L'hétérogénéité physique des roches et la distribution hétérogène des fractures et fissures qui y est associée, constituent le facteur de contrôle majeur de la composition chimique des eaux. Ce contrôle par les propriétés physiques du milieu induit une variabilité spatiale des eaux plus grande que la variabilité temporelle. Ainsi, la présence d'une zone faillée induit une forte chenalisation des flux permettant l'exploitation de l'eau dont la circulation est fortement localisée (Ploemeur – Partie I - Chapitre III -2). Ces structures tectoniques permettent également de connecter une zone plus ou moins distante et de géochimie différente (Betton – Partie I -Chapitre III -1). Cette hétérogénéité conduit donc à la présence, dans un espace spatialement restreint, d'eaux dont les conditions oxydo-réductrices et les processus biogéochimiques peuvent être très différentes. C'est le cas à Betton où l'eau faiblement minéralisée de Pz4 côtoie une eau fortement influencée par les activités anthropiques (Partie I -Chapitre III -1), et à Ploemeur où sur un même bassin-versant 3 types d'eaux chimiquement contrastées sont rencontrées (Partie I -Chapitre III -2).
- La relation forte entre cycle du soufre et de l'azote, liée à la présence des sulfures, est clairement mise en évidence par les analyses isotopiques. En effet à Ploemeur tout comme à Betton, les eaux présentant des concentrations faibles en nitrates sont associées à des  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$  négatifs (Figure 40, Partie I -Chapitre V -2.1 et Partie I - Chapitre V -2.2.1). Dans ce type de milieu la proximité de conditions physico-chimiques et oxydo-réductrices contrastées est liée à l'hétérogénéité physique des roches qui contrôle les processus et induit une origine multiple des solutés étudiés (Partie I -Chapitre V -2.3). Les processus biogéochimiques du cycle du soufre semblent aussi fortement corrélés à la structuration physique du bassin-versant :

assimilation dans le sols, réduction assimilatrice dans les zones humides et oxydation dans les aquifères.

- Les propriétés physiques des roches influencent fortement la connectivité des couches de transition et de la matrice avec les fractures et la circulation principale sur la zone. La vitesse de circulation dans les fractures contrôle le temps de réaction disponible pour les processus biogéochimiques. Ainsi la participation des zones fortement réactives au niveau biogéochimique (zone de transition et matrice) au flux global est déterminante dans l'hydrochimie de l'eau circulant sur le site. A Ploemeur, la stabilité des concentrations en nitrates à une valeur non-nulle, malgré la présence avérée d'une dénitrification (indices géochimiques et isotopiques), est expliquée par la contribution de la matrice au niveau de la fracture pompée (Partie I -Chapitre IV -3.4)
- Dans les zones fracturées, la présence de la couche de transition et d'une surface importante d'interaction eau/roche favorise l'ensemble des processus biogéochimiques. Les faibles concentrations en nitrates observées sur les sites peuvent être expliquées par la présence dans ces milieux profonds, à faible concentration en carbone organique, d'une dénitrification autotrophe par oxydation des sulfures. A ce couplage oxydation du soufre / réduction des nitrates classiquement mise en évidence dans les milieux cristallins bretons semble pouvoir être couplée une oxydation du fer par réduction des nitrates. Ce processus biogéochimique, rarement mis en évidence dans les études de terrain, a été observé et reproduit en laboratoire dans les expérimentations en batchs (Partie I -Chapitre IV -3.3).

## 2 – Perspectives<sup>8</sup> : *influence de fluide profond*

---

Sur le site de Ploemeur, la mise en évidence d'un pôle profond pouvant interagir avec les circulations actuelles d'un site, s'il permet d'expliquer l'isotopie du soufre et de l'oxygène du puits pompé, permet aussi de proposer une nouvelle hypothèse pour l'évolution des anions dans le puits pompé PE (Figure 48a). Les analyses isotopiques du soufre et de l'oxygène des sulfates de PE permettent de supposer l'existence d'un mélange au niveau de ce puits entre des eaux identiques à celles du groupe I où a lieu l'oxydation des sulfures par le fer (F36, MF1, MF2) et le pôle d'origine marine isotopiquement enrichi. L'augmentation des concentrations en chlorures, ainsi qu'une part de la diminution des concentrations en nitrates et de l'augmentation des sulfates, pourraient donc être la conséquence de la mise en place d'un nouvel équilibre (d'un mélange) entre deux réservoirs différents qui peuvent être la fracture et la matrice.

L'augmentation des chlorures est fortement corrélée à l'augmentation des sulfates lors des deux premières années d'exploitation (Figure 48b) avant un décrochement où les concentrations en sulfates augmentent proportionnellement plus vite que celles en chlorures. L'existence du mélange ne remet pas en cause la forte réactivité biogéochimique du site mise en évidence précédemment par les analyses géochimiques et isotopiques. L'augmentation plus forte (que celles en chlorures) de la concentration en sulfates peut ainsi être attribuée au processus d'oxydation des sulfures associée ou non à une dénitrification.

Concernant les nitrates l'interprétation de leur évolution dépend fortement de la proportion de fluide profond. Si l'évolution initiale des concentrations en nitrates est interprétée comme le résultat d'un mélange avec une eau sans nitrate, ceci indique une proportion de ce fluide profond de près de 40% et donc une concentration en chlorures et sulfates du pôle profond de 175mg/L et de 100mg/L respectivement (sur le site de Betton la proportion de mélange au niveau de F1 peut être estimée à 20% entre un pôle type Pz3 et Pz6 profond).

---

<sup>8</sup> Dans cette partie est présentée la perspective principale qui va être étudiée à la suite des travaux de thèse. Ne sont donc présentées dans cette partie que les premières réflexions et interprétations de résultats découlant des données recueillies durant ce travail, à titre d'exemple de perspective mais non exhaustif. Pour une liste plus exhaustive des perspectives se référer à la conclusion générale.

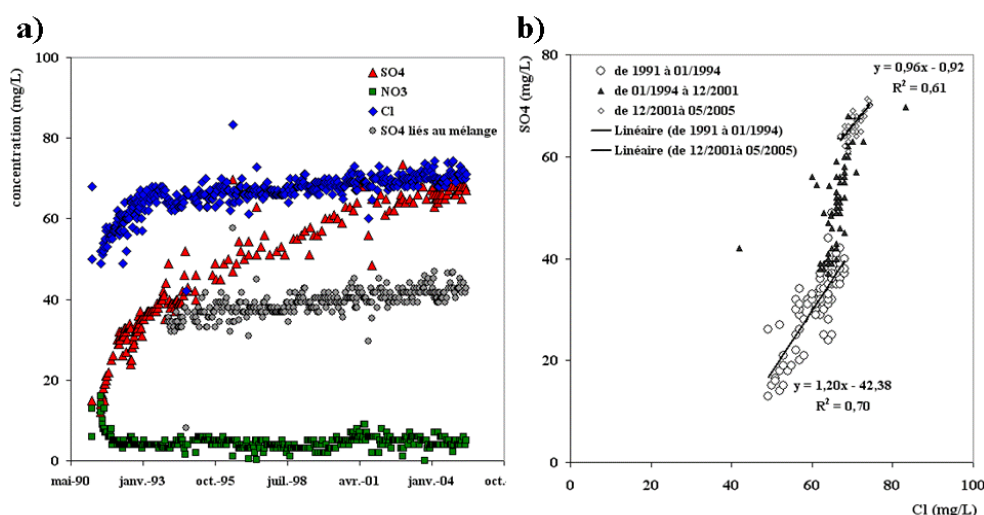


Figure 48 : a) Evolution des concentrations en nitrates, chlorures et sulfates dans le puits pompé PE. Les concentrations qui devraient être observées pour un mélange sont indiquées par les cercles. b) Diagramme Cl vs. SO<sub>4</sub> pour le puits pompé PE séparé en 3 périodes distinctes. Les corrélations indiquées sont statistiquement valides (Fisher and Yates, 1938)

Des indices de la présence d'un fluide profond avec des caractéristiques géochimiques et isotopiques particulières à l'échelle de la Bretagne (forte concentration en chlorures, sauf à Naizin, et enrichissement important du soufre et de l'oxygène des sulfates), peuvent être trouvés. A Betton ou à Naizin les données isotopiques indiquent clairement l'existence de ce pôle géochimique isotopiquement enrichi lié à l'histoire géologique de la zone. Les expérimentations en batchs réalisées au cours de ce travail, montrent clairement la mobilité des solutés conservés au sein de la microporosité des roches. A Ploemeur, l'hydrochimie du site, et plus particulièrement de la zone de pompage, peut difficilement être expliquée sans l'intervention d'une eau souterraine avec des concentrations en chlorures assez importantes et isotopiquement enrichie.

Une étude globale sur les fluides profonds a été réalisée dans les régions de socle françaises (17 sites environ en limite du bassin aquitain et parisien) à des profondeurs comprises entre 200 et plus de 800 m dans le cadre du projet GdR FORPRO 98-III sur « le traçage des percolations de fluides et calage thermo-chronologique de l'évolution des socles cristallins : apport de l'étude des remplissages de fractures de l'Ouest de la chaîne varisque ». (Boiron *et al.*, 2002; Cathelineau *et al.*, 2004). Les résultats de ces études montrent deux origines possibles de la salinité rencontrée dans ces fluides contenus dans la microporosité des roches :

une origine contemporaine de la mise en place de la roche ou de grands évènements géologiques (ouverture du Golfe de Gascogne par exemple) ou une transgression marine. Sur le site de Betton, les indices isotopiques semblent plutôt indiquer que les solutés présents dans la microporosité sont d'origine marine et sont conservés depuis au moins, la dernière transgression marine (Piazensien, ère tertiaire, 2,6 MA) mais d'autres études pourront être réalisées de façon à mieux en contraindre l'origine ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , analyse de roche,...). La composition chimique initiale de ces fluides, quelle que soit leur origine, est fortement influencée par les circulations d'eau météorique au travers des boucles profondes. En effet dans ces boucles l'eau circule lentement et le temps long d'interaction eau/roche qui en résulte permet une diffusion des solutés de la matrice vers la roche. Ce n'est donc pas le fluide initial qui est échantillonné mais un mélange entre ce fluide et l'eau actuellement en cours de circulation sur les sites.

La présence de ces solutés dont l'origine peut être attribuée à la dernière transgression marine ou à un autre processus géologique non identifié actuellement, et qui peuvent interagir avec des boucles de circulation locales, semble assez générale à l'échelle de la Bretagne (Partie I - Chapitre V -2.3). Une étude plus complète à cette échelle régionale pourra être réalisée à l'aide de la base ADES (Accès aux Données des Eaux Souterraines) du RNDE (Réseau National des Données sur l'Eau) et hébergée par le BRGM, ainsi que des données sur la chimie des fluides pouvant être recueillies lors du forage et incorporées dans la BSS (Banque du sous-sol) du BRGM. Dans le contexte actuel de recherche de nouvelles ressources en eau potable dans la partie profonde des aquifères (cf Introduction), quelle peut-être l'influence de cette salinité élevée sur les possibilités d'exploitation ?

**Une influence de ces fluides sur les eaux plus superficielles et les eaux exploitées, a été mise en évidence dans cette étude par les expérimentations en batch et l'analyse isotopique mais l'impact réel en terme d'hydrochimie, de respect des normes de potabilités en cas d'exploitation et de possibles changements de conditions oxydo-réductrices du milieu reste à définir.**

**Temps de résidence des eaux souterraines  
dans le contexte géologique breton**





L'« hydrochronologie » par analogie avec la géochronologie, est la science qui permet de déterminer les âges de l'eau. La définition d'un temps de résidence se rapporte à un composé précis dans un réservoir précis (Metcalfé *et al.*, 1998). Ainsi on peut parler du temps de résidence d'un composé dans l'eau ou de temps de résidence de l'eau dans un aquifère. On ne parle d'« âge » que dans le cadre du temps de résidence de l'eau. Dans cette étude, nous nous sommes attachés à définir les temps de résidence des eaux souterraines (leur âge) dans les aquifères cristallins.

L'information obtenue sur l'âge de l'eau, et donc la connaissance de son temps de renouvellement, est utile pour :

- définir les taux de recharge de façon à contraindre les possibilités d'exploitation des sites et les flux verticaux en vue de la réalisation d'une « hydrostratigraphie » (Solomon *et al.*, 1993; Ekwurzel *et al.*, 1994; Cook *et al.*, 1996; Cook and Simmons, 2000)
- calibrer les modèles hydrologiques, (Solomon *et al.*, 1993; Reilly *et al.*, 1994; Szabo *et al.*, 1996; Sheets *et al.*, 1998)
- reconstituer l'historique (souvent de la contamination) d'une zone (Dunkle *et al.*, 1993; Böhlke and Denver, 1995; Modica *et al.*, 1998; Katz *et al.*, 2001; Zoellmann *et al.*, 2001)
- prédire les flux horizontaux (Cook and Solomon, 1997; Modica *et al.*, 1998)
- prédire la susceptibilité à une pollution et le temps nécessaire à l'élimination du contaminant (Beyerle *et al.*, 1999; Plummer and Friedman, 1999)

et donc à la gestion de l'aquifère (Glynn and Plummer, 2005; McGuire *et al.*, 2005).

L'estimation des temps de résidence peut être réalisée à l'aide de la connaissance des charges hydrauliques et des perméabilités du site étudié, le tout modélisé à l'aide d'équations de transport issues des équations de Darcy ou de la loi de Fick (Metcalfé *et al.*, 1998). Mais la difficulté de connaître précisément la perméabilité hydraulique des milieux naturels, et leur hétérogénéité, entraîne une large incertitude sur les âges calculés. Une approche directe à l'aide de traceurs permet l'observation de ces temps de résidence (Cook and Solomon, 1997).

Un traceur idéal de l'âge de l'eau est un composé :

- inerte vis à vis des processus biologiques et chimiques
- ubiquiste
- facilement mesurable

Les traceurs (Cook and Böhlke, 1999) peuvent être regroupés en 3 grands types:

- les traceurs radioactifs dont la concentration à un temps  $t$  est proportionnelle à sa concentration initiale et sa constante de décroissance ( $^{14}\text{C}$ ,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{81}\text{Kr}$ , ...)
- les traceurs accumulatifs issus de la décroissance radioactive d'éléments contenus dans les roches ( $^4\text{He}$ ,  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ , ...)
- les traceurs événementiels qui sont liés à un apport brusque ou continu dans le milieu souterrain ( $^3\text{H}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , CFC, mais aussi  $\text{NO}_3$ , pesticides, ...)

Dans les aquifères peu profonds, les traceurs les plus souvent utilisés sont les traceurs événementiels dont l'introduction date du XX<sup>ème</sup> siècle.

Le tritium ( $^3\text{H}$ ) et le  $^{36}\text{Cl}$  sont issus des tests thermonucléaires et leurs concentrations maximales sont observées durant les années 50-60 (Figure 49). L'eau de pluie est à l'équilibre avec la concentration atmosphérique de ces éléments. Dans un profil vertical, l'existence d'un pic de concentration maximale de ces éléments permet de repérer les eaux rechargées durant cette période. L'utilisation de ces traceurs nécessite une connaissance assez fine de la courbe d'entrée : c'est à dire l'évolution des concentrations au cours du temps dans les précipitations. Or, ces courbes ne sont disponibles que sur un nombre limité de points et les concentrations sont fortement dépendantes de la localisation géographique du site. La seconde limitation majeure de ce type de traceur est la nécessité d'un profil de concentration vertical détaillé pour une interprétation précise en terme d'âge (Plummer *et al.*, 1998). La dispersion et la diffusion susceptibles de se produire dans la zone non saturée et/ou saturée peuvent rendre ce profil plus difficile à interpréter. Ces deux isotopes permettent une datation plutôt qualitative (relative) que quantitative par rapport aux pics des bombes.

Dans le cas du tritium la méthode est aussi limitée par la demi-vie brève de cet atome : 12,43 ans (Lucas and Unterweger, 2000). Au niveau du pic, les concentrations résiduelles en tritium

peuvent n'être plus que de l'ordre de grandeur des concentrations actuelles de l'eau de pluie (Cook and Solomon, 1997; Metcalfe *et al.*, 1998).

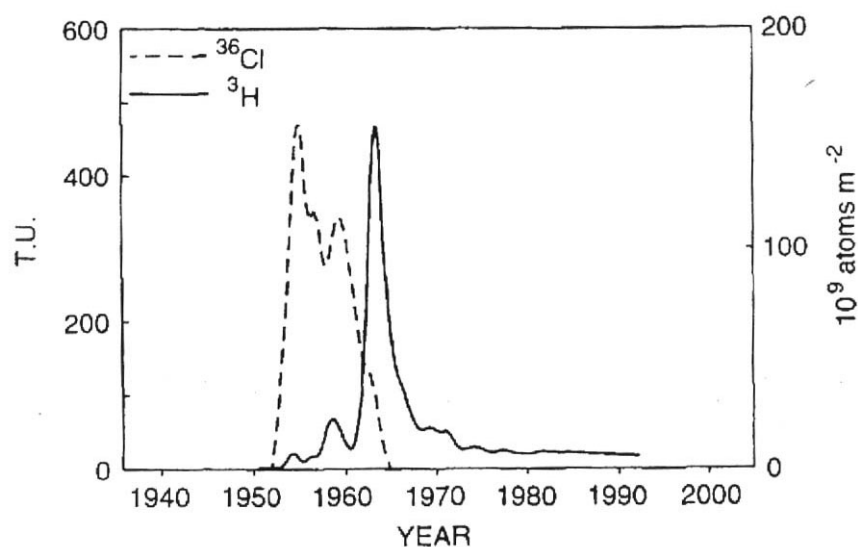


Figure 49 : courbes de concentration atmosphérique du tritium et du <sup>36</sup>Cl de 1940 à 1990. D'après Cook and Solomon, 1997.

La datation à l'aide du tritium est actuellement remplacée par la méthode tritium/hélium basée sur la mesure de l'élément fils du tritium (Partie I -Chapitre I -2). L'analyse de ces composés nécessite des outils de spectrométrie de masse et un temps d'analyse d'au minimum 4 à 6 mois.

C'est pourquoi d'autres méthodes moins coûteuses en temps et en argent ont été développées dès que possible : c'est le cas de la méthode de datation à l'aide des chlorofluorocarbones (CFC).



## Chapitre I – Méthodes de datation utilisées dans cette étude

Dans le cadre de cette étude il a été choisi de développer plus particulièrement la méthode de datation par les CFC. Le laboratoire s'est donc équipé du matériel nécessaire pour ce type d'analyse et une étude approfondie de la méthode a été réalisée sous la forme d'une synthèse bibliographique. Ce sont les résultats de cette synthèse qui sont présentés partie I- Chapitre I- 1. De façon à pouvoir intercalibrer cette méthode, valider les résultats obtenus et bénéficier des informations relatives à chacune des méthodes, une collaboration avec le LSCE a été lancée dans le cadre du projet PRIR DATEAU (Projet de Recherche d'Intérêt Régional). La seconde méthode de datation choisie est la méthode tritium/hélium. La partie I- Chapitre I- 2 du présent document ne vise pas à une synthèse bibliographique de la méthode  $^3\text{H}/^3\text{He}$  mais à un rapide rappel de la méthode et de son applicabilité.

### 1 – Chlorofluorocarbones (CFC)

Les CFC ont d'abord été utilisés dans le cadre de la datation et du suivi des masses océaniques dans les années 70 (Lovelock *et al.*, 1973; Bullister and Weiss, 1983). Les premières études hydrogéologiques datent de la fin des années 1970 (Randall and Schultz, 1976; Thompson and Hayes, 1979) et leur utilisation plus régulière est concomitante de la publication d'une procédure de prélèvement par l'USGS (Busenberg and Plummer, 1992).

La datation des eaux par les CFC (Plummer and Friedman, 1999) a été rendue possible par la connaissance de :

- leurs concentrations atmosphériques sur les 50 dernières années (Bauer *et al.*, 2001)
- leurs solubilités dans l'eau (Warner and Weiss, 1985; Bu and Warner, 1995)

De plus, les concentrations en CFC dans l'air et l'eau sont assez importantes pour être quantifiées. Enfin ce sont des composés relativement stables face aux conditions physico-chimiques atmosphériques et biogéochimiques rencontrées dans les milieux souterrains (Metcalf *et al.*, 1998).

### 1.1 – Généralités

Avant les années 30, les réfrigérants les plus communs (McCulloch, 1999) étaient :

- l'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ , inflammable, toxique et irritant)
- le chlorométhane ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ , très inflammable, toxique, mutagène et cancérigène)
- le tetrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ , cancérigène et gaz à effet de serre)
- l'isobutane ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , très inflammable et asphyxiant)
- le propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ , très inflammable avec l'air, asphyxiant en forte concentration)

Ces composés étant relativement toxiques et inflammables, la « General Motors » a recherché des composés pouvant les remplacer et ayant une plus faible toxicité. Ils se sont concentrés sur les groupes IV-VII de la table périodique répondant aux exigences de stabilité, volatilité, faible toxicité et leur caractère non inflammable : soit H, C, N, O, F, S, Cl et Br. C'est ainsi que les CFC (chlorofluorocarbones) commercialement appelés Fréons<sup>®</sup>, ont été créés (McCulloch, 1999). Ce sont des composés incolores, inodores, ininflammables, non corrosifs à l'état gazeux ou liquide et qui ne sont ni toxiques ni cancérigènes (Plummer and Friedman, 1999). En plus de leur utilisation comme réfrigérants (utilisation première), les CFC sont aussi utilisés comme (Russel and Thompson, 1983) :

- gaz propulseurs des aérosols
- matière première dans la synthèse de composés synthétiques
- combustibles
- solvants
- agent d'expansion dans les mousses de matière plastique

Ce sont aussi, de par leurs caractéristiques d'inoffensivité, des gaz idéaux pour servir de gaz propulseurs dans les sprays médicaux à inhalation orale<sup>9</sup> (Downing 1988).

La nomenclature des CFC suit la règle suivante (Höhener *et al.*, 2003):

#### CFC-xyz

---

<sup>9</sup> application pour lesquels ils sont d'ailleurs toujours utilisés aucun autre gaz propulseur inoffensif n'ayant été trouvé à ce jour (Rusch, G. M. (1991). "toxicity studies with new refrigerant gases." *Toxicologist* **11**: 102.

Où  $x$  est le nombre de d'atomes de carbone moins 1, par exemple pour les dérivés du méthane  $x$  est égal à 0 (chiffre omis)

$y$  est le nombre d'atomes d'hydrogène plus 1, 1 signifiant l'absence d'hydrogène

$z$  correspond au nombre d'atomes de fluor

Le Tableau 4 présente les caractéristiques de certains CFC et autres composés halocarbonés.

Malgré leur inoffensivité directe pour l'être humain, les CFC sont des gaz destructeurs de la couche d'ozone : le radical Cl issu de la photolyse des CFC a un impact négatif sur l'ozone en se combinant à un oxygène de l'ozone qui devient du dioxygène sans effet protecteur contre les UV (Figure 50) (Cicerone *et al.*, 1974 ; Molina and Rowland, 1974 ; Farman *et al.*, 1985).

La mise en évidence de cette propriété, plutôt néfaste pour l'environnement, avec la découverte du trou dans la couche d'ozone au-dessus de l'Antarctique a abouti aux accords du protocole de Montréal en 1985 sur la base de la convention de Vienne. Cet accord a été ratifié par 24 pays et par la communauté économique européenne en 1987. Les signataires s'engagent à supprimer les CFC, halocarbonés et tout autre ODC (ozone-depleting chemicals – composés destructeurs de la couche d'ozone) des produits manufacturés ou importés. Cet accord a été complété au fur et à mesure par différents accords dont celui de Londres en 1990 et celui de Beijing en 1999. En 1997, 162 pays avaient signé le protocole.

Les CFC sont aussi des gaz à effet de serre (Watson *et al.*, 1990) : leur spectre d'absorption dans l'infrarouge correspond aux longueurs d'ondes émises par la surface terrestre. Ils absorbent donc une partie du rayonnement terrestre émis vers l'espace ce qui aboutit à l'augmentation de l'effet de serre (Ramanathan, 1975). A la suite du sommet de la Terre à Rio en 1992, le protocole de Kyoto a été rédigé en 1997, demandant aux pays de s'engager à réduire les émissions de gaz à effet de serre. L'application de ce protocole est assez difficile, certains pays « gros pollueurs » ne l'ayant toujours pas ratifié.



Tableau 4 : Caractéristiques des principaux CFC, du  $\text{CCl}_4$  et autres composés halocarbonés. ODP : Ozone depletion potential (pouvoir destructeur de la couche d'ozone). GWP : Global Warming Potential (potentiel d'augmentation de l'effet de serre). D'après McCulloch, 1999.

Compound	Chemical formula	Boiling point at 1 atm ( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>a</sup>	Principal use	Atmospheric life time years	ODP relative to CFC-11 <sup>b</sup>	GWP relative to $\text{CO}_2$ at 100 years <sup>c,d</sup>	Principal current substitute
<i>Compounds already phased out under the Montreal Protocol in developed countries</i>							
CFC-11	$\text{CCl}_3\text{F}$	23.8	Foam blowing agent	50	1	4000	HCFC-141b
CFC-12	$\text{CCl}_2\text{F}_2$	-29.8	Refrigerant	102	1	8500	HFC-134a
CFC-113	$\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$	47.6	Solvent	85	0.8	5000	Other technology
CFC-114	$\text{CClF}_2\text{CClF}_2$	3.6	Propellant	300	1	9300	Hydrocarbon
CFC-115	$\text{CClF}_2\text{CF}_3$	-38.7	Refrigerant	1700	0.6	9300	HFC-134a
Halon-1211	$\text{CBrClF}_2$	-4	Fire extinguishant	20	3	No data	Dry powder
Halon-1301	$\text{CBrF}_3$	-57.8	Fire extinguishant	65	10	5600	HFC-227ea
Carbon tetrachloride	$\text{CCl}_4$	76.8	Raw material	42	1.1	1400	—
Methyl chloroform	$\text{CH}_3\text{CCl}_3$	74.1	Solvent	5.4	0.1	110	Other technology
<i>Compounds scheduled for future phase out under the Montreal Protocol</i>							
HCFC-22	$\text{CHClF}_2$	-40.8	Refrigerant	13.3	0.055	1700	HFC blends
HCFC-123	$\text{CHCl}_2\text{CF}_3$	27.1	Refrigerant	1.4	0.022	93	HFC blends
HCFC-124	$\text{CHClFCF}_3$	-12	Refrigerant	5.9	0.022	480	HFC 134a
HCFC-141b	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$	32	Foam blowing agent	9.4	0.11	630	—
HCFC-142b	$\text{CH}_3\text{CClF}_2$	-9.2	Foam blowing agent	19.5	0.065	2000	—
HCFC-225ca <sup>e</sup>	$\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	51.1	Solvent	2.5	0.025	170	Other technology
HCFC-225cb <sup>e</sup>	$\text{CHFClCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	56.1	Solvent	6.6	0.033	530	Other technology
<i>Potential alternatives; emissions controlled under the Kyoto Protocol</i>							
HFC-23	$\text{CHF}_3$	-82.1	By-product	264	0	11,700	—
HFC-32	$\text{CH}_2\text{F}_2$	-51.7	Refrigerant	5.6	0	650	—
HFC-125	$\text{CHF}_2\text{CF}_3$	-48.5	Refrigerant	32.6	0	2800	—
HFC-134a	$\text{CH}_2\text{FCF}_3$	-26.5	Refrigerant	14.6	0	1300	—
HFC-143a	$\text{CH}_3\text{CF}_3$	-47.6	Refrigerant	48.3	0	3800	—
HFC-152a	$\text{CH}_3\text{CHF}_2$	-24.7	Propellant	1.5	0	140	—
HFC-227ea <sup>f</sup>	$\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$	-16.5	Propellant	36.5	0	2900	—
HFC-236fa <sup>e</sup>	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$	-0.7	Foam blowing agent	209	0	6300	—
HFC-245ca <sup>h</sup>	$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CFH}_2$	25.4	Foam blowing agent	6.6	0	560	—
HFC-43-10mee	$\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$	45	Solvent	17.1	0	1300	—
PFC-218 <sup>e</sup>	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$	-36	Refrigerant	2600	0	7000	—

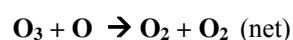
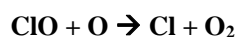
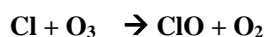
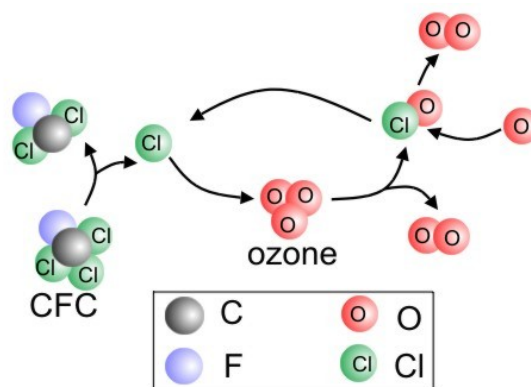


Figure 50 : Schéma simplifié du mécanisme de destruction de l'ozone par les radicaux chlorés issus de la photolyse des CFC (équation d'après Molina and Rowland, 1974)

Dans les années 1978, un programme de mesures à hautes fréquences de composés biogéniques et anthropiques a été lancé par la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). Ce programme vise à suivre, entre autres objectifs, l'évolution des concentrations de gaz pouvant aboutir au relargage de radicaux  $\text{Cl}^\cdot$  ou  $\text{Br}^\cdot$  dans l'atmosphère et à documenter de manière précise les distributions spatiales et temporelles de ces composés. Ce programme est découpé en trois parties correspondant à des changements d'instrumentation : ALE pour Atmospheric Lifetime Experiment, GAGE pour Global Atmospheric Gases Experiment et AGAGE commencé en 1993 pour Advanced Global Atmospheric Gases Experiment regroupées sous le nom de ALE/GAGE/AGAGE Network. 5 stations maritimes sont suivies en continu (1 en Tasmanie, 1 dans les îles Samoa, 1 à la Barbade, 1 sur la côte ouest des USA et 1 en Irlande) (Figure 51). Dans ces stations les concentrations de 2 gaz biogéniques et de 6 gaz anthropiques sont analysées 4 à 30 fois par jour et moyennées annuellement (Elkins *et al.*, 1993; Prinn *et al.*, 1999; Prinn *et al.*, 2000).

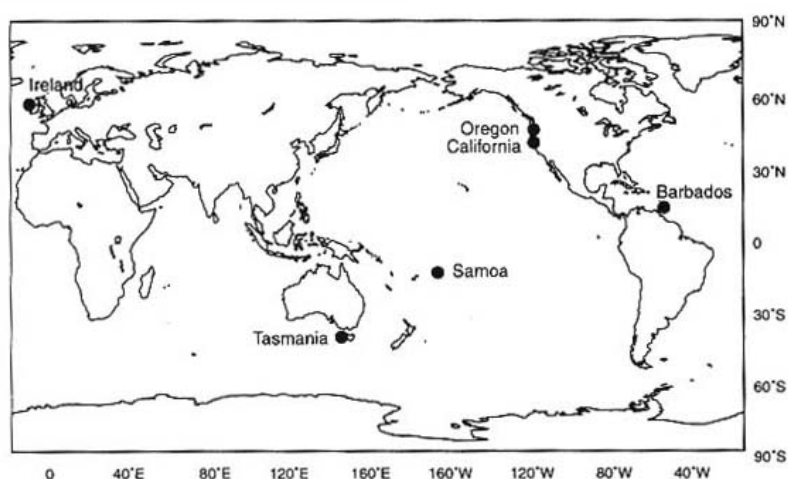


Figure 51 : Carte représentant la position des stations de mesure dans le cadre du ALE (Adrigole, Irlande – Cape Meares, Oregon – Ragged Point, Les Barbades – Cape Matatula, Samoa et Cape Grim, Tasmanie), du GAGE (les mêmes exceptée Adrigole remplacée par Mace Head, Irlande) et du AGAGE (les mêmes que pour le GAGE à l'exception du Cape Meares, Oregon remplacé par Trinidad Head, Californie). D'après Prinn *et al.*, 2000.

La Figure 52 présente l'évolution des concentrations atmosphériques de 3 CFCs et du  $\text{CCl}_4$  (tétrachlorure de carbone, autre composé anthropique) depuis les années 1910. Les données postérieures à 1978 sont les données récoltées dans le cadre du projet ALE/GAGE/AGAGE. Les données antérieures à cette date ont été reconstituées à l'aide des estimations de productions industrielles dans le monde recueillies par AFEAS (Alternative Fluorocarbons

Environmental Acceptability Study) qui regroupe les 11 plus grands producteurs de composés fluorés volatiles (Cook and Solomon, 1997; Höhener *et al.*, 2003). Cette estimation prend en compte la production totale de CFC dans le monde mais aussi leur utilisation : agent d'expansion des mousses, aérosol, réfrigérant... Ainsi les CFC vendus sous forme aérosol sont relargués entièrement dans l'année qui suit alors que pour les mousses on estime à 4,5% la quantité de CFC relarguée par an, avec 90% de gaz libéré en 20 ans. A l'aide d'équations appropriées, les concentrations atmosphériques de ces composés peuvent être reconstruites pour les années antérieures à 1970 mais aussi prédites de façon plus ou moins précise pour les années à venir (Fisher and Midgley, 1993; McCulloch *et al.*, 2001). Après une évolution plutôt lente dans les années 50, les concentrations atmosphériques augmentent rapidement avec la démocratisation des systèmes de réfrigération et à l'arrivée sur le marché des bombes aérosols (McCulloch, 1999). Suite à l'application du protocole de Montréal, la dernière décennie du XX<sup>ème</sup> siècle a vu les concentrations atmosphériques des CFC stagner, voire diminuer (Khalil and Rasmussen, 1989; Elkins *et al.*, 1993; Cook and Solomon, 1997) en liaison avec une production et une utilisation industrielle en forte diminution (McCulloch and Midgley, 1998).

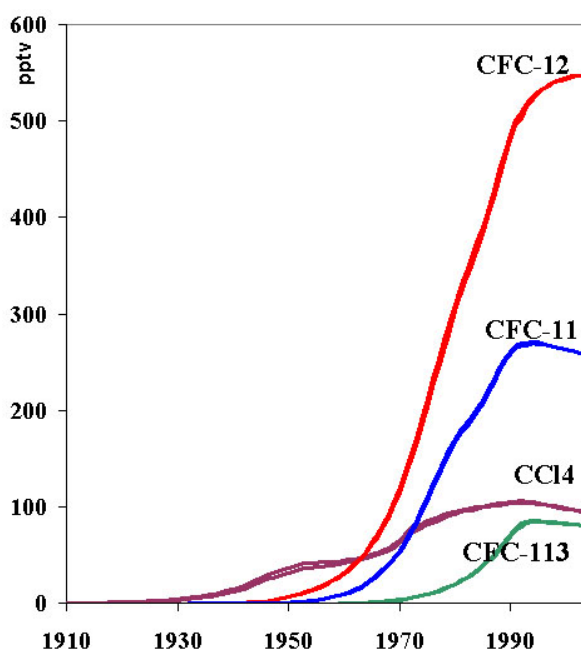


Figure 52 : Evolution dans l'atmosphère du CFC-11, CFC-12, CFC-113 et CCl4 depuis les années 1910 (d'après les données de Walker *et al.*, 2000 disponibles dans l'Annexe 3)

Les CFC étant interdits dans le cadre du protocole de Montréal, des composés de remplacements ont été recherchés. Les HCFC (hydrochlorofluorocarbones) et HFC (hydrofluorocarbones) sont destinés à remplacer les CFC dans leurs différentes applications. Les HFC ne contiennent pas de chlorures et seul un faible pourcentage des chlorures des HCFC atteint la zone stratosphérique de l'atmosphère à cause de la forte possibilité de dégradation de ces composés liés à la présence de l'atome d'hydrogène. Malgré des ODP (Ozone Depleting Potential : pouvoir destructeur de la couche d'ozone) faibles, voire nuls pour les HFC, ces composés sont des gaz à effet de serre devant donc répondre aux contraintes du protocole de Kyoto (Tableau 4). De plus, leur produit de dégradation : l'acide trifluoroacétique (TFA) est un composé dangereux pour l'environnement. A forte concentration il limite la croissance végétale, et l'influence d'une exposition à long terme n'est pas encore bien cernée. L'utilisation des HCFC et HFC sera donc réduite puis interdite (Midgley, 1997; McCulloch, 1999; Höhener *et al.*, 2003).

## 1.2 – Principe de la datation à l'aide des CFC

La méthode de détermination de l'âge de l'eau par les CFC est basée sur 4 conditions implicites (Katz *et al.*, 1995) :

- la pression partielle des gaz est identique dans le sol et dans les couches de la troposphère
- la température de recharge peut être estimée
- l'aquifère n'est pas contaminé par des sources anthropiques (urbaines, agricoles, industrielles)
- l'eau de recharge est en équilibre avec l'atmosphère du sol
- les concentrations en CFC n'ont pas été altérées par des processus biologiques, géochimiques ou hydrologiques
- et enfin il faut ajouter que la méthode de prélèvement ne doit pas permettre de contact entre l'échantillon et l'atmosphère ou toute autre source de CFC (Busenberg and Plummer, 1992; Weissmann *et al.*, 2002)

Les principes permettant la datation des eaux par les CFC sont schématisés ci-après (Figure 53) :

(1) l'eau entre dans le sol et transite dans la zone non saturée. Une partie de cette eau reste dans la zone non saturée, liée aux particules du sol. Cette eau et celle située au niveau du toit de la nappe sont à l'équilibre avec l'atmosphère du sol, elle-même identique à l'atmosphère en surface.

(2) Lorsque la pluie suivante entre dans le sol, il se produit un phénomène en chaîne : l'eau de la pluie prend la place de l'eau précédemment située dans la zone non saturée. Cette eau est donc poussée plus bas dans le profil. Ce phénomène est appelé « effet piston » (Zimmerman *et al.*, 1966) et a lieu à chaque nouvelle pluie. L'eau la plus profonde (« poussée » pour la <sup>n<sup>ième</sup></sup> fois) vient saturer le milieu au niveau du toit de la nappe et contribue ainsi à la remontée du niveau piézométrique. Cette nouvelle couche d'eau isole celle qui était précédemment au niveau du toit de la nappe et en équilibre avec l'atmosphère. C'est ce moment, où l'eau est isolée, qui est pris comme le temps « zéro » des âges déduits par la suite ; le temps de circulation dans la zone non saturée n'est donc pas pris en compte dans la datation (Partie II - Chapitre I -1.3.4). L'âge ainsi obtenu ne correspond donc pas réellement à l'âge de l'eau mais au début de son entrée dans le cycle souterrain de l'eau, c'est pourquoi on parle plus souvent d'âge apparent ou modèle (Plummer and Friedman, 1999).

(3) Les concentrations atmosphériques en CFC changent d'année en année (surtout durant la période entre 1970 et 1990). Lors de la période sèche suivante l'atmosphère du sol se met à l'équilibre avec ces nouvelles concentrations ainsi que l'eau de la zone non saturée et en surface de la nappe. Comme les CFC sont peu affectés par les phénomènes de diffusion et dispersion (Partie II -Chapitre I -1.3.7), la couche d'eau profonde garde sa propre concentration en CFC.

(4) L'eau circule ensuite dans l'aquifère en gardant sa « signature » atmosphérique tout au long de son voyage.

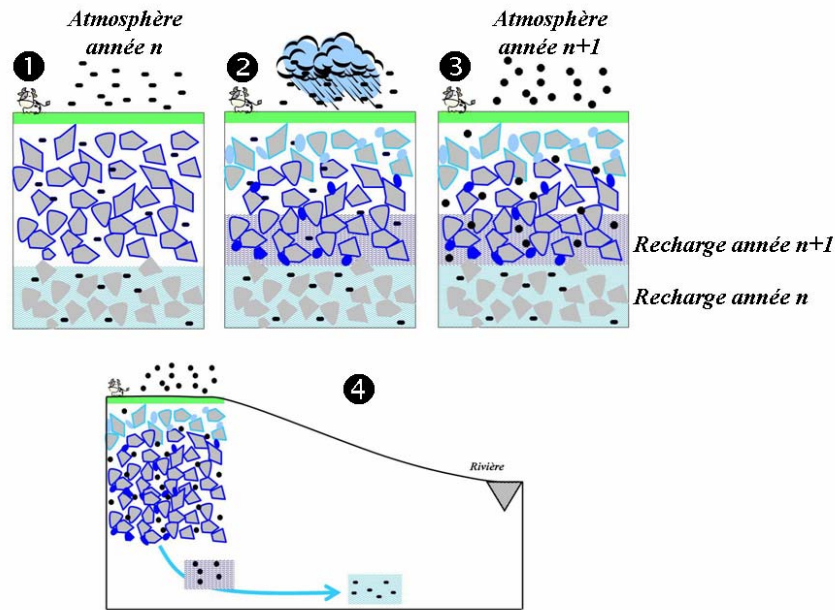


Figure 53 : Représentation simplifiée du principe de circulation par effet piston et de la datation. Chacune des étapes est détaillée dans le texte. Les points noirs représentent les concentrations en CFC, plus ils sont gros plus la concentration est importante. Ici est représenté le cas d'un transfert dans la zone non saturée en 2 ans, mais ce transfert peut être beaucoup plus long.

L'âge obtenu par l'analyse des CFC n'est donc qu'un âge apparent ou âge modèle. En effet le temps de transfert de l'eau dans la zone non saturée n'est pas réellement pris en compte. Ainsi l'âge réel de l'eau est celui déterminé par les CFC auquel il faut ajouter le temps de transfert dans la zone non saturée de la zone de recharge.

### 1.3 – Paramètres pouvant influencer la datation

Dès le début de l'application des CFC au milieu continental, des valeurs supérieures aux concentrations attendues dans le cadre d'un simple équilibre avec l'atmosphère sont observées. De 20 à 45% des échantillons peuvent présenter de telles concentrations pour au moins un des CFC analysés (Russel and Thompson, 1983; Busenberg *et al.*, 1993; Oster *et al.*, 1996; Ho *et al.*, 1998; Modica *et al.*, 1998; Beyerle *et al.*, 1999; Spurlock *et al.*, 2000; Bauer *et al.*, 2001; Plummer *et al.*, 2001). A l'inverse une dégradation des CFC a pu être mise en évidence dans certaines études (Khalil and Rasmussen, 1989; Semprini *et al.*, 1992; Cook *et al.*, 1995; Katz *et al.*, 1995; Cook *et al.*, 1996; Szabo *et al.*, 1996; Modica *et al.*, 1998). Un certain nombre de paramètres peuvent faire varier les concentrations en CFC des eaux. Ne

seront développés ici que les paramètres pouvant jouer sur les eaux continentales souterraines qui sont l'objet de cette étude :

- les concentrations atmosphériques
- la température de recharge
- l'excès d'air
- la nature de la zone non saturée
- l'occupation du sol
- les processus physique à l'intérieur de la zone saturée (dispersion, diffusion et mélange)
- l'adsorption et la désorption
- la dégradation

### 1.3.1 – Variation des concentrations atmosphériques

Les concentrations en CFC sont classiquement considérées comme homogènes dans l'atmosphère de tout l'hémisphère concerné (Cunnold *et al.*, 1994; Cook and Solomon, 1997), il peut être nécessaire toutefois de les corriger d'un possible effet de continentalité (Oster *et al.*, 1996). Les analyses haute-fréquence réalisées dans le cadre du ALE/GAGE/AGAGE Network mettent en évidence une certaine variation temporelle des concentrations atmosphériques à l'échelle de la saison mais aussi du mois, voire de la journée (Figure 54). Ainsi la déviation standard sur les 1080 analyses mensuelles réalisées est plus grande pour l'hémisphère nord que l'hémisphère sud. L'hémisphère nord est la zone de production préférentielle des CFC et une fois arrivés dans l'hémisphère sud, un an plus tard, leurs variations sont tamponnées. Ce programme met aussi en évidence des variations saisonnières dans les concentrations en CFC qui peuvent être attribuées à une cyclicité dans leur utilisation (les réfrigérants sont plus sollicités en période estivale) mais aussi à la saisonnalité dans les transports atmosphériques (Prinn *et al.*, 2000). Des variations à l'échelle de la semaine et du jour pouvant aller jusqu'à 500%, ont aussi été mises en évidence dans des régions péri-urbaines avec une baisse significative le week-end pouvant être reliée à la baisse d'activité industrielle et aux courants atmosphériques (Oster *et al.*, 1996; Ho *et al.*, 1998).

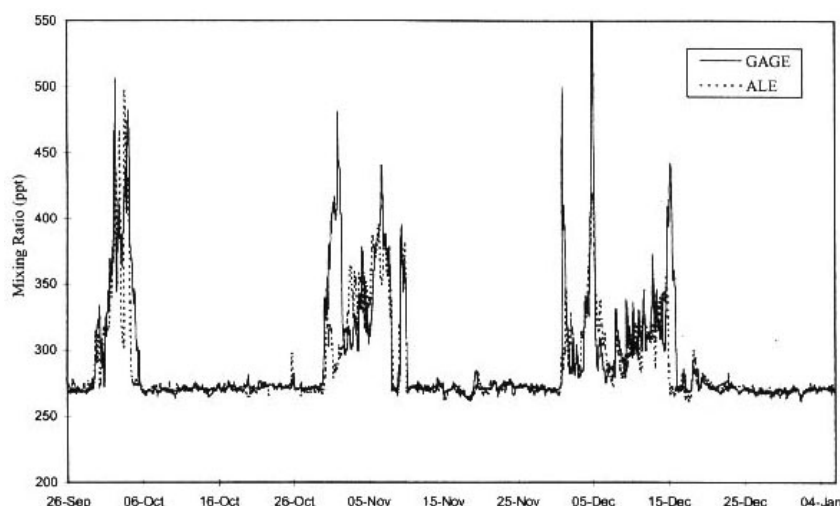


Figure 54 : Analyse du CFC-11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ) dans les stations de Adrigole (ALE) et Mace Head (GAGE) entre septembre 1987 et janvier 1998. La concentration moyenne de l'hémisphère nord pour cette période est comprise entre  $241 \pm 2.4$  et  $253 \pm 1.5$  pptv. D'après Prinn et al., 2000

Il faut prendre aussi en compte les variations temporelles à long terme des CFC (Figure 52): en effet la stagnation, voire la diminution des concentrations atmosphériques en CFC depuis les 15 dernières années rend la méthode plus difficile à appliquer. S'il est toujours possible de faire la différence entre une eau de 8 ans et une eau de 30 ans, la datation des eaux d'une dizaine d'années est soumise à une plus grande incertitude (Cook and Solomon, 1997).

**Influence sur la datation**: Ces variations de concentrations atmosphériques vont être tamponnées au niveau de la zone non saturée voire même au niveau du toit de la nappe. A l'échelle de la période de recharge, l'eau va donc être à l'équilibre avec une atmosphère moyenne identique à celle donnée par les courbes du ALE/GAGE/AGAGE Network. Ces variations ne sont à prendre en compte que lors d'études avec des pas d'échantillonnage très proches et lors de l'échantillonnage de la fraction d'eau qui vient juste d'être rechargée.

### 1.3.2 – Estimation de la température de recharge

La concentration d'un gaz dans l'eau à l'équilibre avec l'atmosphère est régie par la loi de Henry qui définit la solubilité des gaz. La relation de la solubilité en fonction de la température et de la salinité est fonction de la constante F (constante de Henry modifiée) pour la solubilité d'un constituant atmosphérique à l'état de trace dont la fraction molaire est très inférieure à 1, dans l'air humide et à l'interface saturée de l'eau (Weiss and Price, 1980) :



$$\ln F = a_1 + a_2 \frac{100}{T} + a_3 \ln \frac{T}{100} + a_4 \ln \left( \frac{T}{100} \right)^2 + S \left[ b_1 + b_2 \frac{T}{100} + b_3 \left( \frac{T}{100} \right)^2 \right]$$

Équation 17

où

- T est la température en kelvin
- S la salinité
- $a_i$  et  $b_i$  les coefficients spécifiques de chaque composé

Dans le cas des eaux continentales souterraines le facteur de salinité est omis. Les coefficients  $a_i$  pour chacun des trois CFC analysés en routine et du  $\text{CCl}_4$  sont donnés dans le Tableau 5 (les coefficients  $b_i$  ne sont pas indiqués car n'entrent pas en compte pour une eau à la salinité proche de 0). D'après la loi de Henry modifiée, la concentration de CFC dans l'eau en contact avec l'atmosphère est donc égale à :

$$C = x'F$$

Où

- C est la concentration dans l'eau en mol/L
- $x'$  représente la fraction molaire du gaz considéré, dans l'air

Tableau 5 : Valeurs des coefficients de l'équation de calcul de la solubilité. D'après Warner and Weiss, 1985; Bu and Warner, 1995; Bullister and Wisegarver, 1998

$a_i$	CFC-11	CFC-12	CFC-113	$\text{CCl}_4$
	Mol.L <sup>-1</sup> .atm <sup>-1</sup>	Mol.L <sup>-1</sup> .atm <sup>-1</sup>	Mol.L <sup>-1</sup> .atm <sup>-1</sup>	Mol.L <sup>-1</sup> .atm <sup>-1</sup>
<b>a<sub>1</sub></b>	-229.926	-218.097	-230.016	-148.247
<b>a<sub>2</sub></b>	319.655	298.970	320.338	227.758
<b>a<sub>3</sub></b>	119.447	113.805	118.173	62.556
<b>a<sub>4</sub></b>	-1.392	-1.392	-1.392	0.000

La détermination de la solubilité nécessite donc la connaissance de la température au moment de l'équilibre air/eau et donc dans le cas des études hydrogéologiques au niveau du toit de la nappe. Cette température à la base de la zone non saturée où s'effectue l'équilibre air/eau est appelée température de recharge (Dunkle *et al.*, 1993). Cette température peut être estimée :

- à partir des données climatologiques comme la température du sol ou à la surface du sol relevée dans les stations météorologiques, en réalisant la moyenne sur la période de recharge de l'aquifère (Heaton and Vogel, 1981; Marshall and Holmes, 1988). Cette méthode semble surestimer la température de recharge (Busenberg and Plummer, 1992)
- à partir des données de terrain : une analyse spatiale de la température à la surface de la nappe dans les piézomètres pendant la période de recharge, permet de contraindre la température de recharge de l'aquifère. Il est préférable de clairement identifier la zone de recharge de l'aquifère ou les zones de faible épaisseur de zone non saturée, car c'est dans cette zone que la température devra être déterminée (Busenberg *et al.*, 1993; Szabo *et al.*, 1996)
- à partir des données d'autres gaz atmosphériques dont la relation température/solubilité est clairement établie. Les gaz les plus souvent utilisés sont l'argon, le néon, le krypton et le xénon après correction si nécessaire de l'excès d'air (Busenberg *et al.*, 1993; Dunkle *et al.*, 1993; Szabo *et al.*, 1996; Metcalfe *et al.*, 1998; Beyerle *et al.*, 1999 )

L'influence de cette température sur les concentrations dans l'eau en contact est présentée Figure 55 pour une gamme de 8 à 15°C. De manière classique, plus la température de recharge est faible plus la solubilité est grande. Dans le cas du CFC-11 l'incertitude d'un degré sur la température de recharge fait varier l'âge d'environ un an et demi pour la période des années 80, ce qui est proche de l'incertitude analytique.

**Influence sur la datation :** *L'influence de la température est plus sensible quand les concentrations atmosphériques augmentent, ainsi une température de recharge moins contrainte dans les années 60 modifiera moins la date de recharge estimée que la même variation dans les années 90.*

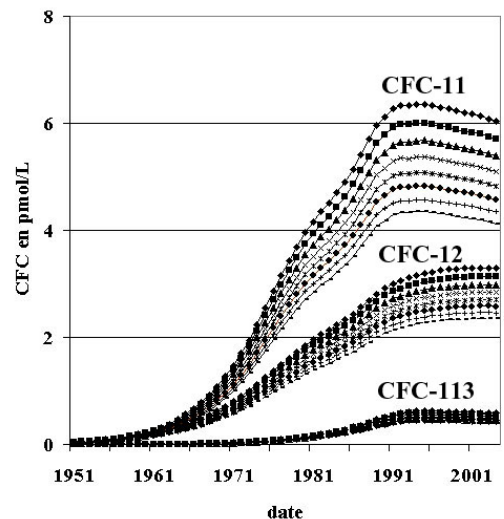


Figure 55 : Evolution de la concentration à l'équilibre dans l'eau du CFC-11, CFC-12 et CFC-113 en fonction de la température de recharge. Les températures de cette figure s'échelonnent de 8 à 15°C pour chacun des composés. La flèche noire représente la croissance des températures.

### 1.3.3 – Excès d'air

L'excès d'air est dû à l'emprisonnement de bulles de gaz lors de la recharge dans des pores de taille apparentée à des capillaires (Heaton and Vogel, 1981). En effet, lors des précipitations certains petits capillaires peuvent ne pas être saturés alors que l'ensemble du milieu l'est. Ceci aboutit à la formation de bulles d'air. Ces bulles de gaz entraînées par l'eau se dissolvent ensuite sous l'effet de la pression (profondeur) augmentant ainsi les concentrations en gaz dissous des eaux. La création de bulles d'air susceptibles de provoquer un excès d'air est favorisée par (Heaton and Vogel, 1981; Busenberg and Plummer, 1992; Cook and Solomon, 1995) :

- la structure physique de la zone non saturée : des pores de petites tailles ou des chenaux de taille capillaire augmentent la capacité du sol à retenir des bulles d'air
- la vitesse de recharge : plus elle est rapide plus des bulles d'air peuvent être capturées (cas de fortes précipitations)
- en cas de remontée rapide du toit de la nappe (Plummer *et al.*, 2001)

Lors de la dissolution de la bulle de gaz, la concentration en gaz dissous va augmenter fortement dans l'eau. Dans le cas des CFC, ceci peut conduire à une sous-estimation de l'âge de l'eau. Couramment l'excès d'air est estimé à partir de la mesure des concentrations en gaz

nobles ( $N_2$ , Ar, Xe, Ne...) permettant de déterminer la proportion de gaz liés à l'excès d'air par rapport au simple équilibre atmosphérique (Dunkle *et al.*, 1993 ; Beyerle *et al.*, 1999).

Il peut y avoir au cours de la recharge une dissolution partielle des bulles d'excès d'air. En fonction de la solubilité (Zoellmann *et al.*, 2001 ; Bauer *et al.*, 2001) et du poids moléculaire du composé (Klump *et al.*, 2005) (Figure 56), leur cinétique de dissolution de l'air vers l'eau ne sera pas identique et donc la composition de l'atmosphère de la bulle va dévier progressivement de sa composition initiale (Stute and Schlosser, 1999). Si la dissolution de ces bulles a lieu quand l'eau est toujours en contact avec l'atmosphère, il n'y aura pas d'influence de cette dissolution : le gaz en excès se volatiliserait pour préserver l'équilibre. Par contre, lorsque l'eau se retrouve isolée de l'atmosphère, la présence de ces bulles d'excès d'air, ayant une composition différente de l'air atmosphérique, va contribuer à la dissolution de gaz dont la quantité ne peut être connue a priori (Plummer *et al.*, 1998).

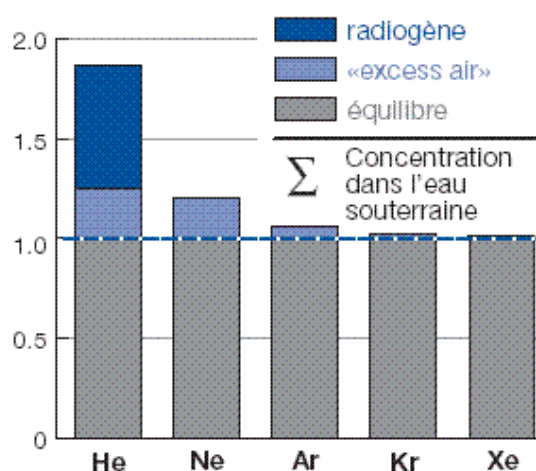


Figure 56 : Sensibilité de plusieurs gaz à l'excès d'air. D'après Kipfer, 2002

Le diamètre des pores capillaires qui constituent la frange capillaire au toit de la nappe, peut aussi avoir une importance sur l'excès d'air. En effet, il a été montré que la forme concave de la surface de l'eau dans les capillaires favorise l'existence d'une pression négative qui est inversement proportionnelle à la taille du pore. Or, la constante de Henry qui gouverne la solubilité des gaz est rarement déterminée dans le cas de pressions négatives (Mercury and Tardy, 2001). Dans le cas du  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ , Ne, Xe et Ar, ces pressions négatives conduisent à un enrichissement de ces gaz dans l'eau au niveau des capillaires. Ce modèle est une alternative au modèle classique de piégeage de bulles d'air pour expliquer l'excès d'air (Mercury *et al.*, 2003).

En outre, d'une manière générale les excès d'air observés à partir des mesures  $N_2/Ar$  varient de 0 à 5 cm<sup>3</sup>/kg impliquant une variation des concentrations en CFC de l'ordre de 4%, ce qui est proche de l'incertitude analytique (Dunkle *et al.*, 1993; Ekwurzel *et al.*, 1994; Reilly *et al.*, 1994; Cook *et al.*, 1996). Dans la plupart des études, cet excès d'air est donc négligé (Busenberg and Plummer, 1992; Dunkle *et al.*, 1993; Cook *et al.*, 1995; Cook *et al.*, 1996).

**Influence sur la datation** : *l'influence de l'excès d'air sur les concentrations en CFC n'étant pas parfaitement cernée, il semble difficile d'en déduire l'influence sur la datation. Les études les plus poussées sur le sujet concluent à la possibilité de négliger ce paramètre. Si l'excès d'air devait se faire sentir dans un échantillon il conduira à une augmentation des concentrations dans l'eau aboutissant à un rajeunissement de l'âge des eaux analysées.*

### 1.3.4 – La zone non saturée

Dans des milieux à topographie variable, l'hétérogénéité de la zone non saturée (et principalement de son épaisseur) et les processus de diffusion des gaz associés, peuvent complexifier l'interprétation des données CFC (Cook and Solomon, 1995; Cook and Solomon, 1997; Zoellmann *et al.*, 2001). La zone non saturée présente un rôle principal dans le principe de la datation : on considère l'atmosphère du sol, au niveau du toit de la nappe, à l'équilibre avec l'atmosphère (Oster *et al.*, 1996; Cook and Böhlke, 1999). Mais des différences entre les concentrations de l'atmosphère en surface et celles du sol ont déjà été observées (Weeks *et al.*, 1982; Busenberg *et al.*, 1993; Engesgaard *et al.*, 2004).

Lors de leur transfert au travers de la zone non saturée, les traceurs utilisés peuvent être retardés. Ce retard dépend en premier lieu des propriétés intrinsèques du composé (sa solubilité) mais aussi de la teneur en eau du sol, de la tortuosité, de la profondeur de la nappe au point considéré et du taux de recharge dans une moindre mesure. Les retards observés peuvent varier de 5 à 20 ans pour une zone non saturée de 30m d'épaisseur et le CFC-11 semble plus sujet à ce « retard » que les autres CFC (Weeks *et al.*, 1982; Cook and Solomon, 1995; Engesgaard *et al.*, 2004).

L'épaisseur de la zone non saturée, paramètre principal du temps de transfert, va jouer sur les propriétés physiques du milieu et tout particulièrement la température de l'eau souterraine. Une zone non saturée de faible épaisseur ne protégera pas l'eau sous-jacente des variations brusques de la température ni même des variations saisonnières (Partie II- Chapitre I1.3.2) ou

des concentrations atmosphériques en CFC existantes en surface (Partie II -Chapitre II.3.1). A l'inverse, une zone non saturée épaisse pourra jouer un rôle tampon vis-à-vis de ces deux paramètres. (Oster *et al.*, 1996; Johnston *et al.*, 1998).

Les battements de nappe (variation saisonnière de la hauteur de nappe) peuvent induire une volatilisation des CFC lors de son retrait, alors que cette volatilisation, en conditions normales, est considérée comme faible (McCarthy and Johnson, 1993; Werner and Höhener, 2002 ; Höhener *et al.*, 2003).

**Influence sur la datation** : Comme le mettent en évidence Dunkle *et al* (1993) une meilleure connaissance des processus hydrologiques concernant la diffusion des gaz dans la zone non saturée est essentielle. Il est actuellement difficile de connaître avec précision l'influence de l'épaisseur de la zone non saturée et de son hétérogénéité sur les transferts de gaz.

### 1.3.5 – Milieu géologique

En milieu poreux et homogène dans des conditions de circulation simple, la datation des eaux ne semble pas poser de problèmes particuliers (Cook *et al.*, 1996; Cook and Solomon, 1997; Cook and Simmons, 2000) alors que dans les aquifères fracturés hétérogènes de nombreux échantillons sont contaminés (Höhener *et al.*, 2003). La dualité des circulations existantes dans les milieux fracturés hétérogènes (Partie I -Chapitre I) conduit à une hétérogénéité des flux arrivant au toit de la nappe : des flux très lents et d'autres rapides avec un temps limité pour s'équilibrer avec l'atmosphère (Busenberg *et al.*, 1993). D'une manière générale, l'obtention d'âge dans les milieux fracturés est assez compliquée et deux traceurs environnementaux ne donneront pas forcément le même âge apparent du fait du grand nombre de variables (réseau de fracture, densité, porosité matricielle, coefficient de diffusion...) qui interagissent sur le flux de solutés dans ces milieux (Cook and Solomon, 1997; Cook and Simmons, 2000). Les échanges matrice/fracture peuvent aboutir à un retard des traceurs utilisés par rapport à l'âge hydraulique du milieu. Ils peuvent aussi impliquer des retards différentiels entre traceurs, classiquement interprétés comme un mélange mais qui peuvent être expliqués par ces échanges (Cook *et al.*, 1996; Cook *et al.*, 2005).

**Influence sur la datation** : la connaissance la plus complète possible des sites d'études permet d'interpréter de façon la plus juste les données acquises en terme de datation.

### 1.3.6 – Occupation du sol

Des pollutions locales en CFC peuvent exister près des grands centres industriels et mégapoles. Cette pollution peut concerner un ou plusieurs CFC et provoquer une contamination de l'atmosphère, des eaux de surface environnantes et donc des eaux souterraines (Cook *et al.*, 1996; Oster *et al.*, 1996; Szabo *et al.*, 1996; Ho *et al.*, 1998; Plummer *et al.*, 1998; Beyerle *et al.*, 1999; Wang and Chen, 2001). Une contamination des nappes souterraines peut aussi exister sous les décharges et fosses septiques. Dans ce type de milieu, les concentrations observées sont de l'ordre du µg/L (Bateman, 1998 in Höhener *et al.*, 2003). L'agriculture, par l'utilisation des composés phytosanitaires, peut elle aussi être une source non négligeable de CFC qui peuvent entrer dans leur composition (Plummer *et al.*, 2000; Spurlock *et al.*, 2000).

Lors de l'analyse d'eau de surface dans des canaux ou rivières, il est possible de rencontrer des eaux très riches en CFC dû à la présence de vieux réfrigérateurs ou véhicules oubliés (Happell *et al.*, 2003)

**Influence sur la datation** : *Les contaminations industrielles, agricoles ou liées aux décharges sont telles que les concentrations en CFC observées excèdent de loin les concentrations à l'équilibre avec l'atmosphère. Une erreur de datation est rare dans ce type de milieu car les fortes concentrations interdisent toute interprétation des données. Par contre, il est rare que la contamination concerne tous les CFC et si l'un d'entre eux présente une contamination, les autres composés peuvent permettre la datation. Il est par contre difficile de définir a priori si une datation va être possible ou pas.*

### 1.3.7 – Dispersion – Diffusion – Mélange dans la zone saturée

Les CFC sont considérés comme étant des solutés faiblement influencés par les phénomènes de diffusion et de dispersion (Busenberg and Plummer, 1992; Ekwurzel *et al.*, 1994; Reilly *et al.*, 1994). Une diffusion vers les couches inférieures des eaux les plus jeunes (très concentrées en CFC) ou d'eaux contaminées n'est pourtant pas à exclure (Ekwurzel *et al.*, 1994).

La dispersion tend à agir davantage sur les composés comme le tritium où les courbes atmosphériques sont constituées de nombreux pics plutôt que sur des composés dont l'augmentation est plus continue comme le <sup>85</sup>Kr ou les CFC (Figure 57) (Busenberg and

Plummer, 1992; Cook and Solomon, 1997). Malgré tout une légère influence peut être induite sur les CFC : la dispersion peut tendre à donner des âges plus jeunes qu'ils ne le sont réellement pour les eaux les plus jeunes et inversement.

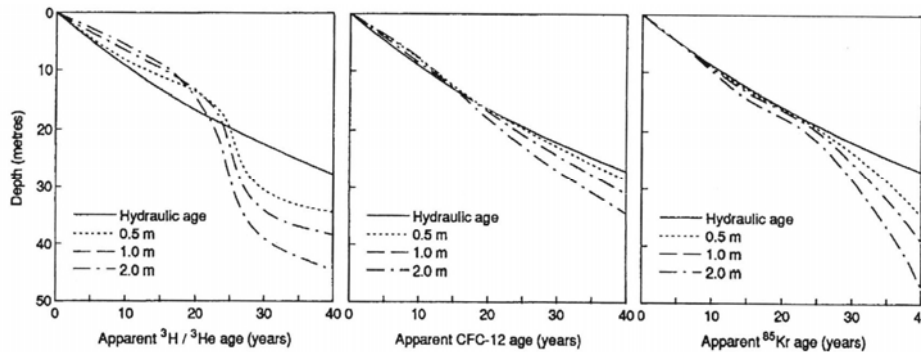


Figure 57 : Influence d'une dispersivité de 0,5 à 2m sur 3 traceurs, les CFC sont clairement les composés les moins influencés (d'après Cook and Solomon, 1997)

Les phénomènes de mélange sont courants et encore plus spécialement dans les aquifères fracturés hétérogènes. S'il existe un mélange, la date obtenue par les CFC peut être considérée comme l'âge maximal de la fraction jeune ou l'âge minimal de la fraction jeune. Le mélange binaire peut aussi conduire à un apparent désaccord entre les âges donnés par chacun des CFC (Plummer *et al.*, 2001).

Pour s'affranchir des problèmes de mélange, l'échantillonnage dans les zones homogènes de l'aquifère (zone de recharge, zones peu profondes) est préférable. Si la fraction jeune d'un mélange est proche de l'unité alors les âges déduits de chaque CFC peuvent être considérés comme valides. De plus, si les rapports de mélange sont connus et que tout autre processus que le mélange peut être écarté, il est possible de déterminer l'âge des eaux mises en contact par les équations de mélanges classiques avec des pôles clairement identifiés (Plummer *et al.*, 1998). Des différences de l'ordre de 5 ans entre le CFC-12 et CFC-11 peuvent être attribuées à un phénomène de mélange à l'intérieur même du puits, alors que des variations plus larges peuvent être attribuées à des phénomènes de mélange dans les zones de résurgence (arrivée d'eau avec un temps de résidence plus long) ou à une contamination (Dunkle *et al.*, 1993)

**Influence sur la datation :** De façon similaire à l'influence du milieu géologique, la meilleure parade est la connaissance du site étudié et, dans ce cas, de ses caractéristiques hydrochimiques, qui permet souvent de mettre en évidence les mélanges quand ils existent.



### 1.3.8 – Adsorption /désorption

Des différences de temps de transfert entre CFC et d'autres traceurs ont été observées dans quelques études sur le terrain et en laboratoire (Ciccioli *et al.*, 1980; Cook and Solomon, 1995; Bauer *et al.*, 2001; Werner and Höhener, 2003) bien que ce retard d'un CFC ne soit pas systématique (Busenberg *et al.*, 1993). Le CFC-113 semble être le plus retardé des trois CFC principaux (Ciccioli *et al.*, 1980; Cook *et al.*, 1995). Ceci conduirait donc à un âge plus grand en CFC-113 que ceux indiqués par les autres CFC. De même, le CFC-11 est plus sujet à l'adsorption que le CFC-12 et donc que le CFC-113.

Les CFC de par leurs propriétés moléculaires assez proches, sont supposés avoir un comportement similaire à celui des pesticides dans le sol. Certaines molécules phytosanitaires ont une bioactivité ou biotoxicité accrue en sol humide. Ces composés chimiques ont une adsorption plus importante sur les particules humides conduisant à une concentration dans l'eau liée à la particule très importante (Barlow and Hadaway, 1956; Upchurch, 1957; Harris, 1964). Dans des milieux où aucune source externe de CFC n'est identifiée, les fortes concentrations en CFC pourraient être expliquées par le même mécanisme : une adsorption des CFC puis, lors de la montée de la nappe ou du lessivage, une remise en solution des CFC (Happell *et al.*, 2003). L'adsorption des CFC pendant la phase non saturée semble fonction du pourcentage d'argile et de matière organique (Russel and Thompson, 1983). A l'opposé une vitesse de recharge importante limite l'adsorption des molécules jusqu'à la rendre négligeable. Dans les aquifères très riches en matière organique l'influence de ce processus n'est pas très bien contrainte (Busenberg and Plummer, 1992; Cook and Solomon, 1995; Cook and Solomon, 1997).

**Influence sur la datation :** *Les aquifères profonds sont considérés comme pauvres en matière organique, un tel processus ne devrait donc pas avoir une trop grande influence. Dans les aquifères de faible profondeur et avec un fort battement de nappe, et dans des zones avec un sol riche, le processus d'adsorption / désorption peut ne pas être négligeable. Ce paramètre est difficile à quantifier, l'utilisation de traceurs multiples et la connaissance du contexte pedo-hydrologique sont les meilleures solutions pour en déterminer la possible influence.*

### 1.3.9 – Dégradation

Il est clairement admis que les CFC ne sont pas dégradés en milieu aérobie (Busenberg and Plummer, 1992; Höhener *et al.*, 2003) au contraire du  $\text{CCl}_4$  qui est dégradé même en aérobiose (Lee *et al.*, 1999). Par contre, les conditions anaérobies sont favorables à la dégradation des CFC 11,12 et 113 (Khalil and Rasmussen, 1989; Lovley and Woodward, 1992; Semprini *et al.*, 1992; Sonier *et al.*, 1994; Cook *et al.*, 1995; Oster *et al.*, 1996; Shapiro *et al.*, 1997; Hofer and Imboden, 1998; Plummer *et al.*, 1998; Lee *et al.*, 1999; Rowe *et al.*, 1999). La dégradation des CFC est observée dès l'apparition des conditions réductrices nécessaires à la réduction des nitrates, l'hypothèse est donc avancée que le pool bactérien de bactéries dénitrifiantes est à l'origine de la dégradation des CFC qui deviennent accepteurs d'électrons au même titre que les nitrates, sulfates ou autres (Semprini *et al.*, 1992; Höhener *et al.*, 2003).

La séquence de dégradation des CFC est la suivante (du plus facilement dégradé au moins facilement dégradé) :



Cette séquence est compatible avec la structure moléculaire des composés et plus particulièrement avec le nombre de liaisons C-F considérées comme à forte énergie (Semprini *et al.*, 1992; Höhener *et al.*, 2003). Les taux de dégradation observés dépendent fortement des sites et des conditions expérimentales ; il est donc difficile d'avoir une idée exhaustive de ces taux.

La déshalogénéation des CFC correspond à la perte préférentielle de l'atome de Cl plutôt que de celui de F car la liaison C-F est très robuste. Cette déchlorination conduit à la formation de composés toxiques (Figure 58). Ceci implique que dans le cas d'une forte contamination en CFC, l'évolution du nuage de contaminant va aboutir à la formation de composés toxiques (Höhener *et al.*, 2003).

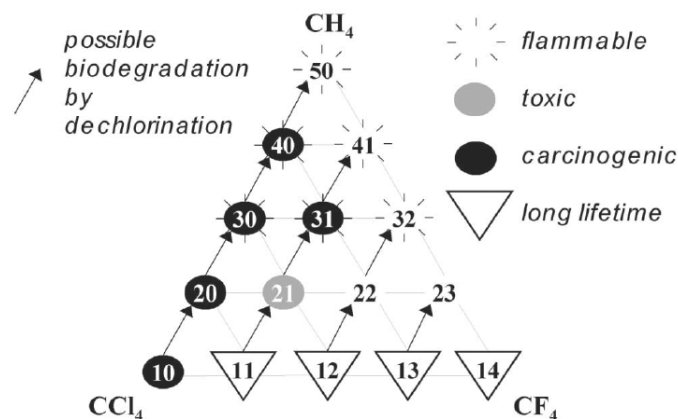


Figure 58 : Propriétés et toxicité des méthanes chlorés et fluorés. Les numéros correspondent à la notation des CFC (Partie I -Chapitre II.1). D'après Höhener et al., 2003

La séquence de dégradation des CFC implique que, sur les trois CFC analysés, le CFC-11 est le premier à être consommé dès que des conditions favorables à la réduction des nitrates sont atteintes. En terme de datation ceci implique que le CFC-11 indiquera systématiquement un âge plus vieux (des concentrations plus faibles par rapport à celles attendues) que le CFC-12 et CFC-113. A partir des conditions réductrices nécessaires à la réduction des sulfates, le CFC-113 peut être dégradé. Le CFC-12 reste inerte pendant la réduction des sulfates (Shapiro *et al.*, 1997; Plummer *et al.*, 1998; Rademacher *et al.*, 2003; Bockgard, 2004) mais est dégradé dans les milieux méthanogènes (Khalil and Rasmussen, 1989; Lovley and Woodward, 1992; Shapiro *et al.*, 1998; Rowe *et al.*, 1999; Happell *et al.*, 2003).

La présence de carbone organique particulière permet de favoriser l'adsorption des CFC et donc leur dégradation, si le temps de contact et les conditions réductrices sont suffisants (Plummer *et al.*, 1998). Cette dégradation peut donc voir lieu dès la zone non saturée (Engesgaard *et al.*, 2004).

**Influence sur la datation**: La connaissance du contexte hydrochimique, et tout particulièrement des conditions d'oxydo-réduction présentes dans le milieu, permet de faire la part des choses entre une absence de CFC due à une recharge ancienne ou à une dégradation. Ainsi sur un site où existe une réduction des nitrates il ne faudra pas tenir compte de la valeur de CFC-11.

## 1.4 – Conclusion sur l'utilisation des CFC en datation

Le Tableau 6 présente une version simplifiée l'impact des différents paramètres cités précédemment. Même si l'âge apparent donné par les CFC présente une certaine incertitude, son adéquation avec les données hydrogéologiques permet d'avoir une vue qualitative de la distribution des âges dans un aquifère (Dunkle *et al.*, 1993), voire même dans certains cas une certaine vue quantitative. Les propriétés et les domaines d'utilisation différents des CFC font que chacun de ces traceurs pris indépendamment n'est pas affecté de la même manière par chacun des paramètres vus précédemment. La mesure et l'analyse des trois CFC (CFC-11, CFC-12 et CFC-113) et d'un halocarboné (CCl<sub>4</sub>) permettent donc de minorer les incertitudes (Cook *et al.*, 1995).

L'incertitude sur les âges apparents déterminés par l'analyse des CFC dépend principalement de l'incertitude analytique et de l'erreur sur la température de recharge (Burton *et al.*, 2002). Il faut ensuite ajouter toutes les incertitudes liées aux autres facteurs. Classiquement dans un milieu d'advection pur les auteurs indiquent une précision de l'ordre de 20% soit environ 4 ans (Cook and Solomon, 1997). En milieu cristallin les datations peuvent être réalisées à +/- 3 ans (Bockgard, 2004). L'analyse simultanée de plusieurs CFC, permet de diminuer encore cette incertitude en les interprétant comme 3 traceurs individuels et indépendants. C'est la méthode choisie dans cette étude. La meilleure façon de diminuer l'incertitude sur les mesures est de connaître le plus précisément possible le site sur lequel on travaille de façon à interpréter correctement les teneurs en CFC et les différents âges obtenus selon les CFC.

Tableau 6 : Tableau récapitulatif de l'influence de certains paramètres sur la datation à l'aide des CFC

paramètre	description succincte	aquifères concernés	influence sur la datation	influence sur les âges
<b>Courbes atmosphériques</b>	évolution non linéaire des concentrations atmosphériques en CFC	tous	faible pour la période 1960-1990 forte pour la période 1990-actuel	
<b>Température de recharge</b>	détermine la solubilité des CFC	tous	faible si estimée à +/- 1°C	+ vieux si température choisie plus faible que la réelle
		aquifères superficiels	forte car possibilité de grande amplitude	
<b>Excess d'air</b>	dissolution de bulles de gaz en profondeur	tous	mal connue / plutôt faible	+ jeunes
<b>Zone non saturée (ZNS)</b>	son épaisseur est le paramètre principal	aquifères à zone non saturée épaisse	faible par effet tampon forte par effet temps de transfert	+ vieux
<b>Milieu géologique</b>	détermine la circulation de l'eau	aquifères poreux	faible	
		aquifères fracturés	mal connue	
<b>Occupation du sol</b>	les CFC sont très largement utilisés et peuvent être source de contamination	aquifères proches de pôles industriels, milieu rural à forte utilisation de phytosanitaires	forte	+ jeunes / impossible
<b>Dispersion / diffusion</b>	processus hydrologiques	tous	faible	+ jeunes pour les eaux < 1975 + vieux pour les autres
<b>Mélange</b>	dans la zone saturée	poreux	faible car souvent bien contraint	
		fracturés	faible si estimé fort sinon	
<b>Adsorption/désorption</b>	accumulation de traceur sur la matière organique du sol	aquifère à forte teneur en matière organique	fort	+ vieux si adsorption uniquement + jeunes si désorption
<b>Dégradation</b>	au cours du transfert	aquifères avec dénitrification	forte sur le CFC-11 et CCl <sub>4</sub>	+ vieux
		aquifères avec réduction des sulfates	forte sur CFC-11, 113 et CCl <sub>4</sub>	+ vieux
		aquifères avec méthanogénèse	forte	+ vieux

### 1.5 – Etudes précédentes

A ce jour, une vingtaine d'études de datation des nappes souterraines à l'aide des CFC peuvent être dénombrées sur une quinzaine de sites (ne sont pas comptées ici les études portant sur la validité de la méthode et l'influence de certains paramètres). Bien que la majorité des études aient lieu aux USA, quelques études ont été réalisées en Europe (Oster *et al.*, 1996; Beyerle *et al.*, 1999; Corcho Alvarado *et al.*, 2005) ou en Australie (Cook and Simmons, 2000). La plupart des études ont été développées par (ou ont impliqué) les auteurs E. Busenberg et N. Plummer (USGS, Reston) ou P. Cook (CSIRO, Australie). Ces études ont concerné les sites suivants :

- Des sites alluviaux :
  - Un aquifère alluvial en Oklahoma (Busenberg and Plummer, 1992)
  - Un aquifère dans la Péninsule de Delmarva (Dunkle *et al.*, 1993; Ekwurzel *et al.*, 1994; Reilly *et al.*, 1994; Böhlke and Denver, 1995)
  - Un aquifère peu profond présent dans les dépôts du delta d'une rivière de l'Ontario (Canada) (Cook *et al.*, 1995; Cook and Solomon, 1997)
  - Deux sites sur la vallée du Rhin (Oster *et al.*, 1996)
  - Un site en nappe alluviale le long de la rivière Töss (Nord de la Suisse) (Beyerle *et al.*, 1999)
  - Deux sites ponctuels dans la plaine côtière du Delaware (Szabo *et al.*, 1996)
  - Un bassin-versant de grande taille dans le New Jersey (Modica *et al.*, 1998)
- Des sites en milieu fracturé :
  - Un profil vertical dans un aquifère peu profond se développant dans l'altérite d'un schiste et dans le réseau de fissures et de fractures du socle (Cook *et al.*, 1996; Cook and Solomon, 1997)
  - Un profil vertical situé dans un contexte de roches métamorphiques dans la Clare valley près d'Adélaïde (Australie) (Cook and Simmons, 2000; Cook *et al.*, 2005)
  - Une série de sources et de puits en contexte cristallin (métabasalte et granodiorite) dans le parc national de Shenandoah, Blue range mountains (U.S.A.) (Plummer *et al.*, 2001)
  - Un aquifère en milieu basaltique peu profond en Allemagne (Bauer *et al.*, 2001)
  - Un aquifère cristallin en Suède (Cambrien) (Bockgard *et al.*, 2004)
- Un site en milieu karstique :
  - Une résurgence dans l'Upper Floridan aquifer (U.S.A.) (Katz *et al.*, 1995; Plummer *et al.*, 1998; Katz, 2004; Katz *et al.*, 2004)

Dans la plupart des études de datation, les molécules suivies sont le CFC-11 et le CFC-12 (Busenberg and Plummer, 1992; Busenberg *et al.*, 1993; Dunkle *et al.*, 1993; Ekwurzel *et al.*, 1994; Oster *et al.*, 1996; Beyerle *et al.*, 1999), parfois seul le CFC-12 (Cook and Solomon, 1997; Cook and Simmons, 2000) et enfin depuis la fin des années 90 la majorité des études analysent les trois CFC (CFC-11, CFC-12 et CFC-113) (Cook and Solomon, 1995; Cook *et al.*, 1996; Szabo *et al.*, 1996; Modica *et al.*, 1998; Bauer *et al.*, 2001; Katz *et al.*, 2001; Bockgard *et al.*, 2004).

## 2 – Tritium/hélium

La possibilité de dater les eaux souterraines à partir des teneurs en hélium et tritium de l'eau, a été développée à la fin des années 60 (Tolstikhin and Kamensky, 1969). Elle a largement été utilisée en hydrogéologie continentale à partir des années 90 quand les concentrations en tritium précédemment utilisées seules en datation, sont devenues trop faibles (ou trop affectées par la dispersion dans le milieu) pour avoir une estimation des âges. La méthode a été utilisée avec succès à plusieurs reprises (Solomon *et al.*, 1993; Ekwurzel *et al.*, 1994; Böhlke and Denver, 1995; Katz *et al.*, 1995; Cook and Solomon, 1997; Plummer *et al.*, 1998; Sheets *et al.*, 1998; Beyerle *et al.*, 1999; Katz *et al.*, 2001).

### 2.1 – Principe et équations

L'hélium 3 est l'élément fils du tritium. Comme c'est un composé gazeux il se volatilise immédiatement vers l'atmosphère si le milieu est en contact avec celle-ci. Par contre, si l'eau est isolée de l'atmosphère, l'hélium 3 se comporte comme un traceur accumulatif, et sa concentration dans l'eau augmente proportionnellement à la concentration initiale en tritium et au temps. Il est donc théoriquement possible quand on connaît la concentration en tritium restant dans le milieu et en hélium 3 produit par décroissance de remonter au temps pendant lequel l'eau est restée isolée (Tolstikhin and Kamensky, 1969; Schlosser *et al.*, 1988):

$$t = \lambda^{-1} \ln \left( \frac{{}^3\text{He}^*}{{}^3\text{H}} + 1 \right)$$

*Équation 18*

Où :

- t est le temps en années
- $\lambda$  est la constante de décroissance radioactive :  $\lambda = \ln 2 / T$  avec T : demi-vie de l'élément considéré (pour le tritium T = 12,43 ans (Lucas and Unterweger, 2000) d'où  $\lambda = 0,05626 \text{ an}^{-1}$ )
- ${}^3\text{H}$  représente la concentration en tritium en UT (1 unité tritium correspond à un atome de  ${}^3\text{H}$  pour  $10^{18}$  atomes de  ${}^1\text{H}$ )



- $^3\text{He}^*$  représente la concentration en hélium tritiogénique en équivalent UT (1 UT équivaut à la production de  $0,402 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{kg}$  de  $^3\text{He}$ )

De la même manière que pour les CFC l'isolement de la couche d'eau a lieu à la fin de la période d'étiage, au moment où l'eau de recharge vient isoler l'eau précédemment en contact avec l'atmosphère (Partie II -Chapitre II.2). Le  $t_0$  de l'échelle des âges tritium/hélium est donc considéré comme étant cette période de reprise des précipitations efficaces (Cook and Solomon, 1997).

La difficulté de cette méthode réside dans la séparation de l'hélium tritiogénique (issu de la décroissance radioactive du tritium) des autres sources d'hélium présentes dans l'échantillon prélevé. En effet, en plus de l'hélium tritiogénique, une partie de la concentration de ce gaz dans l'eau provient de l'équilibre avec l'atmosphère, d'un possible excès d'air, de la décroissance radioactive des séries de l'uranium et du thorium, et du dégazage du manteau (Figure 59). A l'aide de mesures complémentaires comme celles du néon (total ou  $^{20}\text{Ne}$ ) et de l'hélium 4, chaque composante d'hélium peut être quantifiée. L'apport mantellique n'est pris en compte que dans quelques cas particuliers où le manteau est proche de la surface (aires volcaniques par exemple) et où l'hélium mantellique peut s'accumuler dans les eaux souterraines proches de la surface. Nous considérons qu'il n'y a pas d'apport mantellique dans les zones étudiées et ne le prenons pas en compte dans la suite du développement.

La concentration en hélium tritiogénique,  $^3\text{He}^*$ , est obtenue en soustrayant chacune des autres composantes à la valeur mesurée :

$$^3\text{He}_{\text{tot}} = ^3\text{He}^* + ^3\text{He}_{\text{eq}} + ^3\text{He}_{\text{xs}} + ^3\text{He}_{\text{terr}}$$

*Équation 19*

Où :

- $^3\text{He}^*$  est la composante tritiogénique recherchée
- $^3\text{He}_{\text{eq}}$  (hélium 3 lié à l'équilibre avec l'atmosphère) est estimé à partir des solubilités connues de  $^4\text{He}$  (considérées comme identiques à celle de l' $^3\text{He}$  total), de la température de recharge et du rapport atmosphérique entre les deux isotopes. De plus est pris en compte le facteur de fractionnement entre  $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$  lors de la solubilisation

- $^3\text{He}_{\text{xs}}$  (hélium 3 dû à l'excès d'air) s'il n'y a pas de composante radiogénique (cas plutôt rare) l'excès d'air peut être estimé à partir de l'excès d' $^4\text{He}$ . Dans notre cas cet excès est estimé à partir du néon en supposant que les rapports atmosphériques ( $\text{He}/\text{Ne}$  et  $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) sont identiques à ceux d'une bulle d'air emprisonnée, malgré les fortes incertitudes sur ce processus et les fractionnements associés (Partie II -Chapitre I1.3.3)
- $^3\text{He}_{\text{terr}}$  (hélium 3 terrigène issu de la décroissance radioactive des séries de l'uranium et du thorium) estimé à partir des concentrations en  $^4\text{He}$  ( $^4\text{He}_{\text{tot}} = ^4\text{He}_{\text{eq}} + ^4\text{He}_{\text{xs}} + ^4\text{He}_{\text{rad}}$ ) et du rapport terrigène de la roche ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ). Ce rapport terrigène est d'autant plus grand que la roche est riche en uranium et thorium (producteurs de  $^4\text{He}$ ) et pauvre en lithium (source de  $^3\text{He}$ )

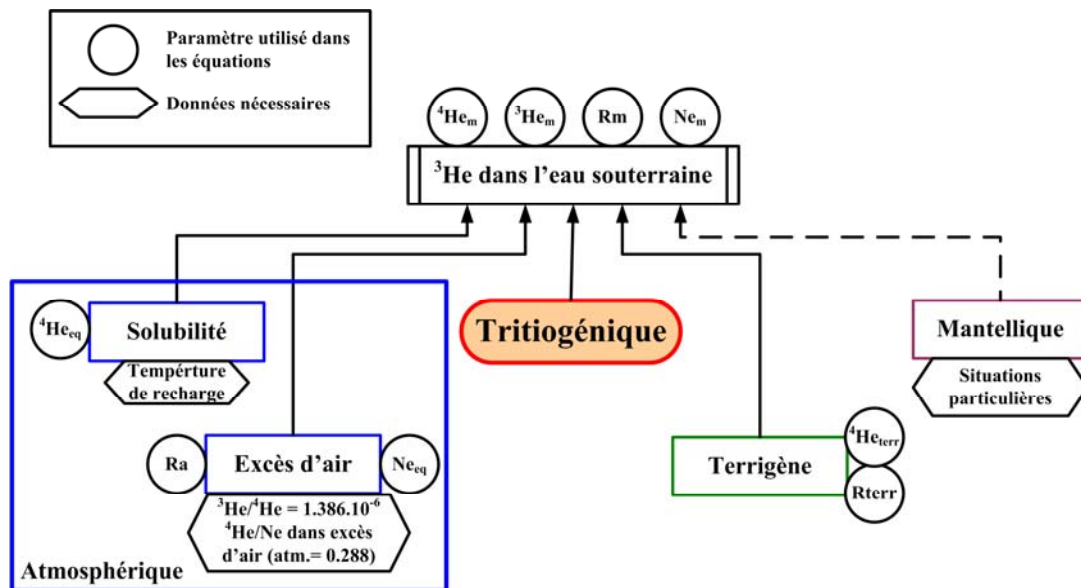


Figure 59 : Différentes sources possibles d'hélium dans un échantillon d'eau et paramètres nécessaires à leur quantification

L'ensemble des calculs permettant de déterminer la proportion de chaque composante et donc la composante tritiogénique, peut être résumé par la formule ci-après (Schlosser *et al.*, 1989) où chacune des composantes de  $^3\text{He}$  est estimée à partir des concentrations en  $^4\text{He}$ .

$$^3\text{He}^* = 4,021.10^{14} \times [^4\text{He}_m.(Rm-Ra) + ^4\text{He}_{eq}.Ra.(1-\alpha) + ^4\text{He}_{terr}.(Ra - Rterr)]$$

Équation 20

Avec :

- **R<sub>m</sub>** : rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  mesuré
- **R<sub>a</sub>** : rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  atmosphérique ( $1,384 \cdot 10^{-6}$ , Clarke *et al.*, 1976)
- **R<sub>terr</sub>** : Rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  terrigène : pourrait être déduit d'une eau où il n'y a pas de tritium et où on attribue l'ensemble de l'hélium à la production par désintégration radioactive. Pour les roches cristallines ce rapport a habituellement une valeur proche de  $2 \cdot 10^{-8}$  (Mamyrin and Tolstikhin, 1984; Burton *et al.*, 2002) avec une gamme de variation pouvant aller de  $5,7 \cdot 10^{-9}$  (granite de Stripa) à  $7,1 \cdot 10^{-8}$  (site en Suisse) (Lehman *et al.*, 1993).
- **$\alpha$**  : fractionnement isotopique lié à la solubilisation (0,983 - Benson and Krause, 1980)
- **$^4\text{He}_m$**  : concentration en  $^4\text{He}$  mesurée en  $\text{cm}^3$  STP
- **$^4\text{He}_{eq}$**  : concentration en hélium 4 en  $\text{cm}^3$  STP à l'équilibre avec l'atmosphère (solubilité, à  $12^\circ\text{C}$  :  $4,606 \cdot 10^{-8} \text{cm}^3/\text{g}$ , Weiss, 1971)
- **$^4\text{He}_{terr}$**  : concentration en hélium terrigène en  $\text{cm}^3$  STP, il peut être estimé grâce à la formule suivante où sont soustraites à la concentration en hélium 4 totale la composante liée à sa solubilité et celle liée à l'excès d'air (à partir du néon en supposant un rapport He/Ne identique dans l'air et dans l'excès d'air):

$$^4\text{He}_{rad} = ^4\text{He}_m - (^{20}\text{Ne}_m - ^{20}\text{Ne}_{eq}) \times \left( \frac{^4\text{He}}{^{20}\text{Ne}} \right)_{atm} - ^4\text{He}_{eq}$$

Équation 21

Où :

- **$^{20}\text{Ne}_m$**  : est la concentration en néon 20 mesurée en  $\text{cm}^3$  STP
- **$^{20}\text{Ne}_{eq}$**  : la concentration en  $^{20}\text{Ne}$  à l'équilibre en  $\text{cm}^3$  STP (solubilité à  $12^\circ\text{C}$  =  $0,3185 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3/\text{g}$ , Weiss, 1971)
- **$(^4\text{He}/^{20}\text{Ne})_{atm}$**  : est le rapport atmosphérique  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  (rapport égal à 0.3185)

L'hélium terrigène  $He_{terr}$  peut être négligé dans un premier temps quand l'étude concerne des eaux jeunes. Son omission n'implique pas une grande erreur sur les âges de telles eaux (Beyerle *et al.*, 1999). Mais si le site d'étude est situé dans une zone cristalline (comme dans notre cas) la présence de minéraux contenant de l'uranium et du thorium nécessite de prendre en compte cette composante. D'une manière générale une forte concentration en hélium indique une eau ayant séjourné longtemps dans le socle, avec une concentration observée d'autant plus forte que l'âge de l'eau est grand<sup>10</sup> (Solomon *et al.*, 1996; Sheets *et al.*, 1998). Les paramètres utilisés dans la détermination de la proportion d'hélium terrigène et plus particulièrement le rapport  $R_{terr}$ , sont souvent associés à une forte incertitude. Il est donc difficile d'obtenir une datation fine pour des eaux ayant une forte proportion d'hélium terrigène (Shapiro *et al.*, 1998).

## 2.2 – Incertitudes sur la méthode

Quelques paramètres peuvent influencer les concentrations en tritium et en hélium du milieu et induire des incertitudes dans la datation :

- l'excès d'air
- les processus de diffusion et de dispersion
- le milieu géologique

### 2.2.1 – Excès d'air

L'excès d'air est un paramètre clef dans la détermination de la concentration en hélium tritiogénique (Équation 19). Il est estimé dans cette étude à partir des concentrations en  $^{20}Ne$ . Or, comme vu précédemment pour les CFC (Partie -Chapitre I1.3.3), cet excès d'air est difficile à quantifier et ses mécanismes ne sont pas encore totalement élucidés : le comportement de l'hélium 4, du néon 20 et de l'hélium 3, les uns par rapport aux autres, au moment de la formation de l'excès d'air, peuvent différer. Les rapports atmosphériques ne sont pas forcément conservés. L'estimation de l'excès d'air pourra être améliorée grâce à l'analyse d'autres gaz nobles et d'autres isotopes du néon.

---

<sup>10</sup> c'est d'ailleurs une des utilisations de l'hélium 4 : traceur accumulatif pour la datation des eaux entre 1000 et 1000000 d'années (Metcalf, R., P. J. Hooker, W. G. Darling and A. E. Milodowski. Dating quaternary groundwater flow events : a review of available methods and their application. *Dating and duration of fluid flow and fluid rock interaction*. J. Parnell. London, Geological Society. special edition: 233-260.1998)

Il est à noter que dans des milieux où la dénitrification est très active la production de  $N_2$  peut entraîner un certain dégazage des gaz dissous et ainsi conduire à des sous-saturations en néon et en hélium (Ekwurzel *et al.*, 1994).

### 2.2.2 – Diffusion / Dispersion

La méthode tritium/hélium est plutôt très influencée par les processus de dispersion/diffusion. Le coefficient de diffusion dans l'eau de l'hélium est supérieur à celui du tritium ( $5,74.10^{-5}$  pour  $1,57.10^{-5}m^2/s$ , Cook and Solomon, 1997). Ainsi, les molécules d'eau tritiées et l'hélium gazeux migrent de façon différentielle dans la nappe. Les concentrations en hélium en un point donné peuvent donc ne pas correspondre à celles en tritium mesurées à ce même point. L'âge des eaux les plus anciennes peut être sous-estimé (Figure 57). D'une manière générale, l'utilisation de la méthode n'est pas appropriée, de ce fait, pour des eaux rechargées avant 1960 ou dans un milieu où la dispersion et la diffusion sont fortes : l'influence du retard accumulé par migration différentielle pouvant devenir très grande et difficilement quantifiable car dépendante des paramètres propres du site (Schlosser *et al.*, 1989; Cook and Solomon, 1997).

### 2.2.3 – Milieu géologique

Les roches cristallines contiennent souvent une quantité non négligeable d'uranium et de thorium dans leurs minéraux accessoires. Or la désintégration radioactive des séries de l'uranium et du thorium conduit à la production d'hélium 4 alors que celle du lithium conduit à une production d'hélium 3. Il existe des équations permettant d'apprécier la quantité d'hélium produite en prenant en compte la composition des roches, leur densité, celle de l'eau et la porosité. Mais l'hétérogénéité de ce type de milieu est telle, que l'incertitude d'un tel calcul est proche de celle obtenue en utilisant la valeur moyenne du rapport terrigène.

## 2.3 – **Echantillonnage et analyse**

*L'ensemble des prélèvements, analyses et interprétations a été réalisé en collaboration avec le LSCE (UMR CEA-CNRS 1572, E. Fourré & P. Jean-Baptiste).*

La détermination des âges par la méthode tritium/hélium nécessite deux prélèvements : un en vue de l'analyse des gaz dissous et un second qui servira à la mesure du tritium (Figure 60).

L'eau est prélevée à l'aide d'un préleveur manuel ISMA permettant un échantillonnage à la profondeur désirée sans contact atmosphérique (Partie II -Chapitre II -1.2). Pour l'analyse en spectrométrie de masse du néon et de l'hélium, un échantillon d'eau est transféré dans des tubes en cuivre permettant d'empêcher la perte de gaz pendant le stockage (Shapiro *et al.*, 1998). L'analyse peut être effectuée rapidement après la campagne de terrain. L'eau destinée à l'analyse du tritium est, elle, collectée par débordement dans un flacon en verre préalablement étuvé et rempli d'argon.

Le tritium est mesuré par recroissance radioactive, méthode qui permet une plus grande sensibilité que la méthode par scintillographie. En effet, la décroissance radioactive de cet élément (demi-vie 12.43 ans) fait que les concentrations résiduelles en  $^3\text{H}$  peuvent être proches des concentrations actuelles dans les eaux de pluie et des limites de détection de la méthode par scintillographie (Cook and Solomon, 1997; Metcalfe *et al.*, 1998). La mesure par recroissance a été développée à la fin des années 70, de façon à pouvoir mesurer de faibles concentrations en tritium (Clarke *et al.*, 1976). L'échantillon est dégazé par pompage dans un bac à ultrasons de façon à éliminer tout l'hélium précédemment présent puis deux répliquats congelés. Cette congélation évite une trop grande diffusion des gaz. Pendant le stockage, le tritium présent dans le flacon va décroître en produisant de l'hélium 3. Dans ce flacon préalablement dégazé, tout l'hélium qui s'accumule est d'origine tritiogénique. Il est donc possible de remonter à la concentration en tritium initialement contenue dans le flacon. La durée du stockage correspond au temps nécessaire à l'obtention d'une mesure précise en  $^3\text{He}$  (concentration au minimum d'un ordre de grandeur supérieure à la limite de détection). Dans notre cas le stockage a été de 6 mois.

Les concentrations en hélium (immédiates) et en tritium (après stockage) ayant été mesurées, il est ensuite possible de déterminer l'âge de l'eau.

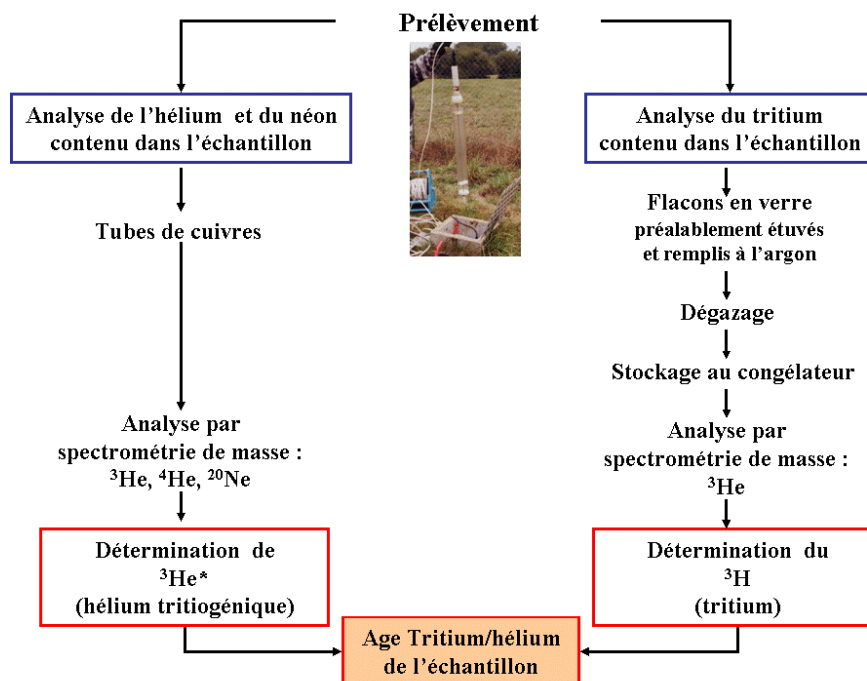


Figure 60 : Schéma de la méthode de prélèvement pour analyse du tritium et de l'hélium

Le protocole analytique détaillé peut être trouvé dans Jean-Baptiste *et al.*, 1992.

### 3 – Inter-comparaison des méthodes

De façon à valider les méthodes sur nos sites et tester les limites d'application de chacune, nous avons réalisé une campagne de prélèvements en vue de l'analyse tritium/hélium sur les sites de Ploemeur (description du site Partie I -Chapitre III -2 et Partie II -Chapitre III -1.1) et de Betton (Partie I -Chapitre III -1 et Partie II -Chapitre III -1.2) en avril 2004. Les valeurs obtenues ont ensuite été comparées aux datations réalisées à l'aide des CFC l'année suivante. Le décalage temporel entre les deux prélèvements et analyses est dû à la phase de développement de la méthode de datation par les CFC avant l'hiver 2004 et à la nécessité de réaliser les analyses tritium/hélium assez tôt pour obtenir les résultats dans le cadre de cette thèse (temps de stockage nécessaire à l'analyse du tritium par recroissance radioactive).

### 3.1 – Résultats méthode tritium/hélium

Les résultats sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Résultats et interprétation en terme d'âge. Les valeurs utilisées pour les différents paramètres sont indiquées dans le tableau inférieur.

		<sup>4</sup> He cm <sup>3</sup> /g	+/-	<sup>3</sup> He cm <sup>3</sup> /g	+/-	<sup>20</sup> Ne cm <sup>3</sup> /g	<sup>3</sup> H TU	± 1 sigma	Rm	He <sub>terr</sub>	<sup>3</sup> He* eq.TU	age
<b>P l o e m e u r</b>	<b>F28-30m</b>	1.35E-07	1.8E-09	1.24E-13	2.0E-15	2.7E-07	<b>4.89</b>	<b>0.17</b>	9.18E-07	6.11E-08	8.58	<b>18</b>
	<b>F28-50m</b>	1.55E-07	1.9E-09	1.23E-13	2.0E-15	2.6E-07	<b>4.41</b>	<b>0.18</b>	7.90E-07	8.50E-08	9.93	<b>21</b>
	<b>F28-60m</b>	1.55E-07	1.9E-09	1.23E-13	2.0E-15	2.5E-07	<b>4.06</b>	<b>0.15</b>	7.94E-07	8.75E-08	11.61	<b>24</b>
	<b>F28-70m</b>	1.45E-07	1.8E-09	1.18E-13	2.0E-15	2.2E-07	<b>4.53</b>	<b>0.09</b>	8.14E-07	8.70E-08	14.85	<b>26</b>
	<b>F11-90m</b>	1.86E-06	2.3E-08	1.54E-13	2.8E-15	2.4E-07	<b>2.18</b>	<b>0.13</b>	8.29E-08	1.80E-06	12.29	<b>34</b>
	<b>F34-30m</b>	7.62E-08	9.6E-10	1.04E-13	1.6E-15	2.5E-07	<b>5.01</b>	<b>0.13</b>	1.36E-06	6.67E-09	3.35	<b>9</b>
	<b>F34-75m</b>	1.08E-07	1.4E-09	1.13E-13	1.9E-15	2.4E-07	<b>5.23</b>	<b>0.12</b>	1.04E-06	4.40E-08	9.72	<b>19</b>
	<b>F36-50m</b>	1.19E-07	1.5E-09	1.08E-13	1.7E-15	3.1E-07	<b>3.93</b>	<b>0.16</b>	9.12E-07	3.01E-08	-	
	<b>MF2-20m</b>	2.72E-07	3.6E-09	9.14E-14	1.5E-15	2.5E-07	<b>0.50</b>	<b>0.10</b>	3.36E-07	2.05E-07	-	
	<b>F13-62m</b>	1.29E-07	1.7E-09	1.01E-13	1.6E-15	2.3E-07	<b>3.02</b>	<b>0.10</b>	7.77E-07	6.75E-08	5.85	<b>19</b>
	<b>F26-65m</b>	8.68E-08	1.1E-09	9.73E-14	1.7E-15	2.3E-07	<b>4.49</b>	<b>0.14</b>	1.12E-06	2.44E-08	4.61	<b>13</b>
	<b>F6-50m</b>	1.15E-07	1.5E-09	9.09E-14	1.6E-15	2.2E-07	<b>4.18</b>	<b>0.17</b>	7.90E-07	5.64E-08	3.82	<b>12</b>
<b>Betton</b>	<b>F22-50m</b>	2.40E-06	2.9E-08	1.72E-13	4.8E-15	2.2E-07	<b>2.11</b>	<b>0.07</b>	7.17E-08	2.34E-06	17.90	<b>40</b>
	<b>captage</b>	9.50E-08	1.2E-09	7.75E-14	1.3E-15	2.0E-07	<b>7.91</b>	<b>0.16</b>	8.16E-07	4.31E-08	2.40	<b>5</b>
	<b>forage</b>	1.34E-05	1.7E-07	8.69E-13	1.8E-14	1.4E-07	<b>3.04</b>	<b>0.15</b>	6.49E-08	1.34E-05	224.05	<b>77</b>

solubilité	
4He 12°C	4.61E-08
alpha	0.983
Ra	1.38E-06

solubilité	
20Ne 12°C	1.80E-07
4He/20Ne	0.3185
Rterr	2.00E-08

Dans un premier temps les valeurs des paramètres de l'Équation 20 ont été choisies parmi les valeurs classiquement utilisées :

- Pour l'excès d'air nous avons considéré que les rapports atmosphériques étaient conservés
- La valeur moyenne en milieu cristallin de Rterr a été choisie

Pour deux des échantillons (MF2 et F36) la datation aboutit à une impasse. Ceci peut s'expliquer par un choix inapproprié des valeurs de ces paramètres pour ces points. Pour le forage du site de Betton un âge peut être obtenu or il présente des valeurs anormalement fortes en hélium et basses en néon (inférieures à l'équilibre atmosphérique) impliquant un doute sur la datation. De plus les 3 UT observées dans ce puits ne sont pas compatibles avec l'âge estimé de 77 ans indiquant une eau rechargée avant les tests thermonucléaires.



De façon à mieux contraindre les âges, deux des paramètres utilisés dans l'Équation 20 ont été plus précisément étudiés en vu de leur ajustement : le rapport radiogénique des roches et la température de recharge. Les sites d'études sont situés en milieu cristallin (granite et schistes). Ce type de roche peut présenter une quantité assez importante de minéraux accessoires contenant de l'uranium et du thorium, l'hélium radiogénique ne peut donc pas être ignoré. Or, le rapport radiogénique de chacune de ces roches n'est pas connu. De façon à contraindre l'influence du rapport  $R_{terr}$  sur la datation, les âges ont été recalculés à l'aide des valeurs obtenues sur le site de Stripa (milieu plus radiogénique) et du site suisse (roches moins radiogéniques) (Figure 61). Les résultats montrent que l'influence de ce rapport est surtout sensible pour les eaux les plus âgées (âge supérieur à 30 ans). De même les calculs ont été réalisés avec une température de recharge inférieure ( $10^{\circ}\text{C}$ ) à celle utilisée dans la datation à l'aide des CFC ( $12^{\circ}\text{C}$ , Partie II -Chapitre II -2.3). L'influence de la température de recharge est surtout sensible pour le point MF2 dans les autres cas, les écarts observés sont plutôt faibles (écart maximal de l'ordre de 4 ans pour le point F34 à 30m). Dans le cadre d'une étude exhaustive l'influence de la composition de l'excès d'air et de son éventuelle dérive par rapport à la composition de l'atmosphère pourrait aussi être étudiée.

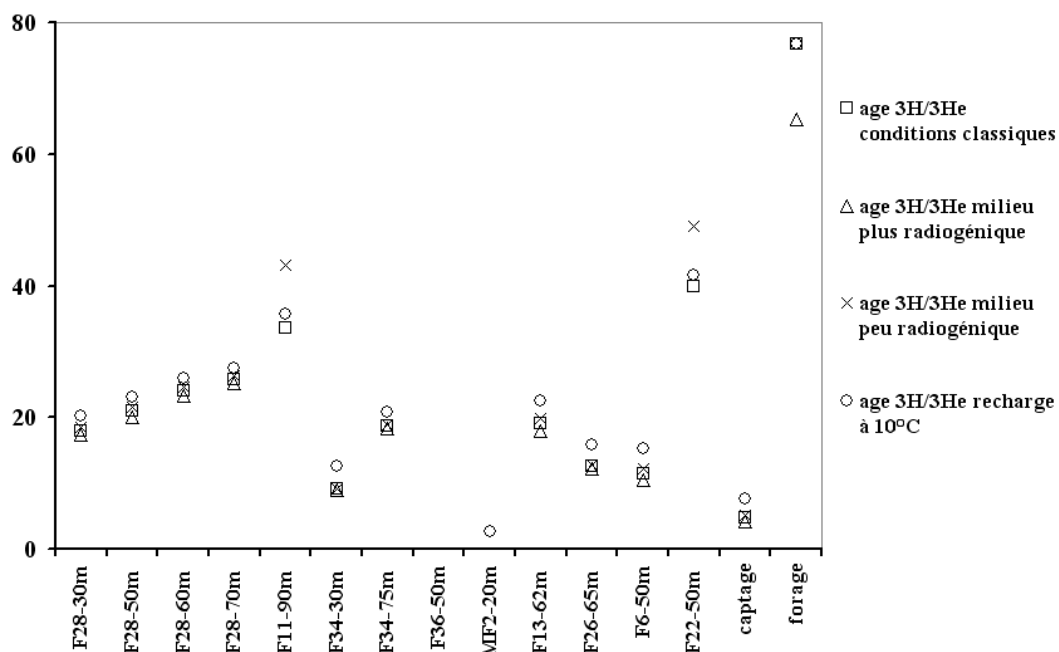


Figure 61 : Influence du rapport  $R_{terr}$  sur la datation : conditions classiques ( $R_{rad} = 2.10^{-8}$ ), milieu peu radiogénique ( $R_{rad} = 7,1.10^{-8}$ ), radiogénique ( $R_{rad} = 5,7.10^{-9}$ ) et température de recharge basse ( $10^{\circ}\text{C}$ )

### 3.2 – Résultats méthode CFC

La méthode d'analyse, d'interprétation des résultats et l'obtention des âges par les CFC sont détaillées Partie II -Chapitre II. Le Tableau 8 présente les résultats des analyses CFC sur les points aussi analysés en tritium/hélium.

*Tableau 8 : Récapitulatif des âges CFC obtenus sur les points aussi analysés dans le cadre de la méthode tritium/hélium. ssat : valeurs supérieures à l'équilibre avec l'atmosphère. Les cas sont les méthodes d'interprétation utilisées (Partie II -Chapitre II -3)*

	puits	date analyse	nombre ech.	prof.	CFC-12		CFC-11		CFC-113		CCI4		cas*
					pptv	age	pptv	age	pptv	age	pptv	age	
P l o e m e u r	<b>F28</b>	déc.-04	3	35	833.14	ssat	185.45	1982	44.5	1986	7.54	21	a
	<b>F28</b>	janv.-05	1	60	2348.59	ssat	872.24	ssat	33.0	1983	5.85	22	c
	<b>F28</b>	janv.-05	1	70	2994.28	ssat	1134.34	ssat	48.2	1986	4.66	18	c
	<b>F11</b>	nov.-04	3	90	283.64	1978	0.73	1951	0.0		0.00	>50	e
	<b>F34</b>	sept.-04	3	50	335.76	1981	474.46	ssat	47.6	1986	24.74	18	b
	<b>F34</b>	nov.-04	2	70	398.21	1986	491.15	ssat	37.9	1984	3.29	20	b
	<b>F36</b>	avr.-05	4	30	479.70	1989	74.94	1972	37.7	1984	46.02	17	d
	<b>MF2</b>	avr.-05	4	20	225.23	1986	0.00	<1945	5.9	1972	24.46	33	e
	<b>F26</b>	janv.-05	1	65	0.00	<1935	0.00	<1945	0.9	1964	1.85	>50	b
	<b>F6</b>	janv.-05	1	50	6321.43	ssat	1597.79	ssat	50.3	1986	5.07	19	c
Betton	<b>F22</b>	déc.-04	2	50	148.82	1972	151.06	1978	0.0	<1961	56.27	>50	c
	<b>captage</b>	janv.-05	2		442.10	1987	201.82	1984	47.6	1985	15.69	19	a
	<b>Forage</b>	avr.-05	3		229.12	1975	5.47	1956	3.4	1969	238.04	33	d

\* a. moyenne des trois âges  
 b. un des trois CFC est clairement contaminé - moyenne de 2 âges  
 c. deux des CFC sont contaminés - un seul âge  
 d. le CFC-11 est dégradé - moyenne de deux âges  
 e. situation complexe : dégradation + contamination - 1 seul âge

### 3.3 – Comparaison

En milieu homogène perméable, une différence d'âge de l'ordre de 3 ans entre les datations tritium/hélium et CFC est observée sur une majorité des échantillons d'eau. Ce décalage est attribué au transfert différentiel entre les CFC, le tritium et l'hélium (Ekwurzel *et al.*, 1994). En milieu fracturé, il existe non seulement une différence de comportement entre la matrice et la fracture mais aussi entre chaque traceur utilisé (Cook *et al.*, 1996). Il semble justifier d'accepter en milieu hétérogène une marge d'erreur plus grande de l'ordre de 5 ans entre deux traceurs (Szabo *et al.*, 1996). Quelques points montrent un bon accord entre la méthode de datation à l'aide des CFC et la méthode tritium/hélium (Figure 62). A l'exception d'un point (MF2), la tendance globale est conservée et les points présentant les plus vieux âges CFC sont aussi ceux qui montrent le plus grand âge tritium/hélium.

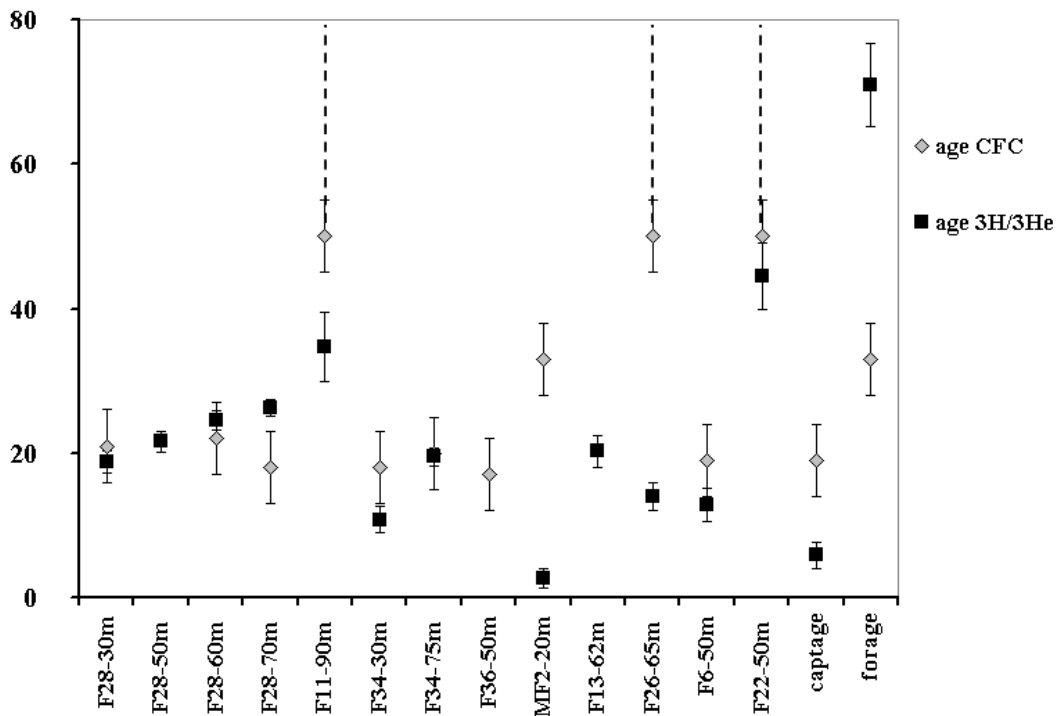


Figure 62 : Comparaison entre les âges CFC et les âges moyens issus des différentes méthodes de calcul des âges tritium/hélium. Les barres d'erreur associées aux CFC représentent la déviation acceptable entre âges CFC et tritium/hélium en milieu fracturé (5 ans voir texte). Les barres pointillées représentent l'incertitude des âges hors gamme de datation CFC (<50 ans). La barre d'erreur sur les valeurs tritium/hélium correspond aux valeurs minimales et maximales pouvant être obtenues en changeant les paramètres  $R_{terr}$  et température de recharge (Figure 61)

L'obtention d'âges plus jeunes par la méthode tritium/hélium par rapport à celle utilisant les CFC peut être expliquée par un dégazage de l' $^3\text{He}$  vers l'atmosphère dans les prélèvements effectués à proximité de la surface de la nappe (Ekwurzel *et al.*, 1994; Cook *et al.*, 1996; Burton *et al.*, 2002). Ceci pourrait être le cas pour F34 à 30m (niveau piézométrique environ 18m) ou le captage (uniquement 7m de profondeur). Il est cependant difficile dans notre cas d'expliquer les différences observées pour F34 et le captage par ce processus de dégazage alors qu'il ne semble pas induire de variation très forte (F28-30m, niveau piézométrique : 22m). Le transport différentiel dans la zone non saturée entre les gaz (CFC) et le tritium, transporté dans la phase liquide peuvent aussi induire une différence entre les âges apparents (Cook and Solomon, 1995). De la même manière que pour le dégazage à épaisseur de zone non saturée similaire sur un même site (F34 et F28) l'influence de ce paramètre devrait être identique.

Quand il existe un mélange, la méthode tritium/hélium ne date que l'eau jeune contrairement aux CFC dont la concentration est modifiée par l'existence d'un mélange avec une eau

ancienne (sans CFC ni tritium) (Plummer *et al.*, 1998; Plummer *et al.*, 2001). Les sites choisis pour cette première intercomparaison sont des zones d'alimentation en eau potable. A Ploemeur, tout comme à Betton, l'étude hydrochimique met en évidence une forte influence du pompage sur la géochimie mais aussi sur les écoulements dans le milieu naturel provoquant un mélange entre différentes fractures et/ou réservoirs (Partie I - Chapitre III). Les puits échantillonnés (et principalement le captage à Betton) se situent dans une zone exutoire (naturelle ou forcée par le pompage) où des lignes de flux représentant différents temps de trajets et donc âges, peuvent s'intersecter. Ce mélange conduit à d'importantes différences d'âge entre 2 traceurs (Ekwurzel *et al.*, 1994; Pint *et al.*, 2003).

Les puits qui présentent les plus fortes teneurs en  $^4\text{He}$  (F11, F22, le forage et dans une moindre mesure MF2) sont parmi les puits pour lesquels il existe la plus grande incertitude sur la datation tritium/hélium (suivant les valeurs de température et  $R_{\text{terr}}$  choisies). De même sur ces points, la définition d'un âge par la méthode CFC n'est pas aisée : il semble qu'au niveau de ces points il y ait souvent une combinaison de facteurs (dégradation, contamination ou mélange) qui rendent l'interprétation difficile. Les fortes concentrations en  $^4\text{He}$  peuvent être caractéristiques de la présence d'eau ancienne, dans ce cas les teneurs quantifiables en CFC indiquent donc l'existence d'un mélange au niveau de ces puits. Elles peuvent aussi indiquer une géologie particulière avec une roche fortement radiogénique, dans ce cas les âges obtenus par la méthode CFC doivent, au contraire, être considérés comme les seuls indicateurs du temps de résidence (ceux déduits de la méthode tritium/hélium sont biaisés par cette valeur excessive en hélium).

**Les spécificités des sites choisis rendent difficile la conclusion sur cette intercomparaison. Sur des puits où les conditions peuvent être considérées comme simples, les deux méthodes sont en accord. Les fortes concentrations en hélium mesurées indiquent un milieu où l'hélium radiogénique ne peut être négligé. La comparaison de ces données avec les différents traceurs des interactions eau-roche en cours d'étude sur le site (radon, isotopes de l'uranium), devrait permettre une meilleure compréhension des processus en jeu sur le site.**

**Il pourrait aussi être intéressant de réaliser une nouvelle intercomparaison mais, en premier lieu, dans des sites ou puits plus homogènes de façon à caler chacun des paramètres de la méthode. Il devrait ensuite être possible d'étudier des milieux plus**

complexes et de pouvoir déduire certaines propriétés du milieu au travers du transfert différentiel entre les traceurs.

## 4 – Perspectives : nouveaux traceurs

---

Nous avons vu précédemment que l'utilisation des CFC est limitée à partir des années 90 par la stabilisation, voire la diminution de leurs concentrations atmosphériques. La méthode de datation tritium/hélium, ne présente pas de limite du même type, mais nécessite un temps plus long d'analyse et un équipement plus important. De plus l'intercomparaison effectuée sur le site de Ploemeur et Betton met en évidence l'utilité des analyses multi-traceurs. D'autres composés d'origine anthropique sont actuellement en cours d'étude dans le cadre d'une utilisation en datation : le SF<sub>6</sub> et les substituts des CFC : HCFC et HFC.

### 4.1 – SF<sub>6</sub>

L'hexafluorure de soufre (SF<sub>6</sub>) est un gaz anthropique utilisé comme isolant en électricité haute tension. Ce composé ne semble affecté par aucun processus tant chimique que biologique et est donc susceptible de résider longtemps dans l'atmosphère et l'hydrosphère (INRS, 2000). Etant donné son fort pouvoir d'amplification de l'effet de serre, ses concentrations atmosphériques sont suivies à plusieurs endroits du globe, et une courbe générale a pu être dessinée (Maiss and Brenninkmeijer, 1998) (Figure 63). La possibilité de l'utiliser comme traceur tant des masses atmosphériques que des masses d'eau, peut donc être envisagée (Maiss *et al.*, 1996; Maiss and Brenninkmeijer, 1998). La période de croissance exponentielle des concentrations en SF<sub>6</sub> correspond à la période de stagnation des concentrations atmosphériques en CFC et donc de la limite de leur utilisation comme traceur (Figure 63). De plus les eaux souterraines sont peu soumises à des contaminations en SF<sub>6</sub>, en milieu rural tout du moins, car ce composé ne sert pour aucune application domestique contrairement aux CFC (Busenberg and Plummer, 2000).

Sa méthode d'analyse est proche de celle utilisée pour les CFC avec une préconcentration initiale de type purge-and-trap et une analyse en GC-ECD. Les plus faibles concentrations du SF<sub>6</sub> comparées à celles des CFC nécessitent tout de même un volume d'eau supérieur à celui utilisé dans le cas des CFC (de 30 à 60mL) (Wanninkhof *et al.*, 1991; Maiss *et al.*, 1996; Busenberg and Plummer, 2000).

Actuellement le SF<sub>6</sub> est utilisé dans quelques études multi-traceur de façon à tester son applicabilité et les limites de ce nouveau traceur en datation des eaux souterraines (Busenberg and Plummer, 2000; Bauer *et al.*, 2001; Katz *et al.*, 2001; Plummer *et al.*, 2001; Zoellmann *et al.*, 2001; MacDonald *et al.*, 2003; Corcho Alvarado *et al.*, 2005).

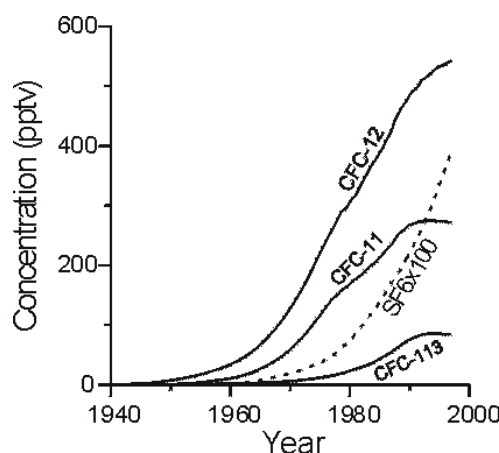


Figure 63 : Evolution atmosphérique du SF<sub>6</sub> et des CFC (site web USGS)

## 4.2 – HCFC et HFC

Les HCFC et HFC remplacent les CFC dans la majorité de leurs applications. Il n'est donc pas surprenant que le suivi atmosphérique de ces composés montre une forte augmentation ces dernières années dans les concentrations atmosphériques. L'analyse de ces composés est quelque peu différente de celle des CFC, avec une analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). Les faibles concentrations nécessitent l'utilisation d'un système de préconcentration de type purge-and-trap à l'amont du système d'analyse (Swinerton and Linnenbom, 1967; Montzka *et al.*, 1994; McCulloch and Midgley, 1998; Shirai and Makide, 1998). De même que pour tout autre traceur, ce sont cette évolution connue des concentrations atmosphériques et la possibilité d'analyse en routine qui laissent apparaître un potentiel en tant que traceur dans la datation des eaux. Mais ces composés sont moins stables que leurs précurseurs. C'est pourquoi ce fort potentiel de dégradation aussi bien dans l'atmosphère que dans l'hydrosphère (Partie II -Chapitre I -1.1) peut fortement limiter leur application dans ce domaine. Des études sont encore nécessaires pour valider l'applicabilité des HCFC et HFC en tant que traceurs des âges de l'eau.

D'une manière générale l'approche multi-traceurs, recommandée et utilisée par nombre d'auteurs, semble la voie la plus prometteuse pour des datations de qualité (Ekwurzel *et al.*, 1994; Szabo *et al.*, 1996; Plummer *et al.*, 1998; Shapiro *et al.*, 1998; Katz *et al.*, 2001; Burton *et al.*, 2002; Corcho Alvarado *et al.*, 2005).

## **Chapitre II – Echantillonnage et analyse pour la datation par les CFC**

Une partie du travail de thèse a consisté à valider un protocole d'échantillonnage et une méthode de dosage des CFC dans les eaux souterraines en milieu fracturé en collaboration avec T. Labasque (ingénieur d'étude). Un cahier technique (ed. Géosciences Rennes) est en cours de réalisation sur cette validation analytique.

### **1 – Echantillonnage**

---

#### **1.1 – Points de prélèvement**

Il est souvent conseillé de purger les puits avant prélèvement (Barcelona and Helfrich, 1986; Busenberg and Plummer, 1992; Cook *et al.*, 1995; Katz *et al.*, 1995; Spurlock *et al.*, 2000). Dans le site pompé à fort débit (Ploemeur - 120m<sup>3</sup>/h), cette préconisation nous est apparue superflue. Afin d'étudier tout de même l'influence d'un pompage et celle de la purge sur les concentrations en CFC, nous avons réalisé des prélèvements au cours d'un pompage sur le puits F28 à 30m (Ploemeur). Alors que les paramètres physico-chimiques sont restés stables, les concentrations en CFC montrent une augmentation continue et ne se sont pas stabilisées malgré un pompage de plus de 3 heures, équivalent à une purge de 20 volumes de puits environ (Figure 64). La non-stabilisation de concentrations en VOC (composés volatiles organiques dont font parti les CFC) a déjà été observée dans d'autres études malgré une stabilisation des paramètres physico-chimiques (Gibs and Imbrigiotta, 1990). A la fin de ce test de pompage, trois ampoules ont été prélevées par trois descentes successives du préleveur manuel. La dernière ampoule est celle qui présente les concentrations les plus faibles. Ceci peut être interprété comme une remise à l'équilibre du système après l'arrêt du pompage. Les diagraphies réalisées sur le forage ultérieurement (O. Bour et T. Le Borgne, comm. pers. et Partie I -Chapitre I -3) ont montré que ce puits présentait plusieurs arrivées d'eau à 30, 50, 60 et 70m soit 3 fractures plus profondes que celle échantillonnée dans ce test. Les analyses de CFC postérieures ont montré des concentrations en CFC-12 très élevées (jusqu'à 10 pmol/L)



dans ces fractures profondes. Il semble donc que le pompage réalisé ait provoqué un flux ascendant et donc un mélange. Les concentrations observées peuvent être issues d'une influence croissante de ces fractures profondes sur l'eau échantillonnée. Sur un site plus homogène (zone de recharge de Kerbernez), des prélèvements ont été réalisés avant et après une purge équivalente à 10 volumes de puits. Les résultats (Figure 65) montrent une faible influence de la purge sur les CFC : seul le CFC-12 des puits H10 et H15 semble être influencé mais de manière antagoniste pour ces deux puits (chimie différente aussi) ne permettant pas une généralisation des résultats.

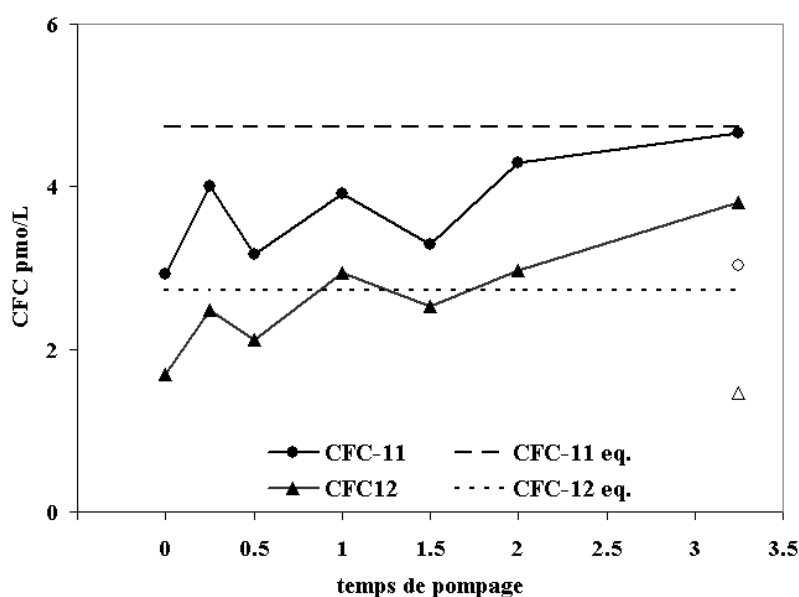


Figure 64 : Evolution des concentrations en CFC-11 et CFC-12 au cours d'un pompage dans le puits F28 à 30m (Ploemeur). Les lignes pointillées représentent les concentrations à l'équilibre avec l'atmosphère actuelle du CFC-11 et CFC-12. Le cercle et le triangle vide représentent les concentrations en CFC-11 et CFC-12 de la dernière ampoule prélevée.

Dans un premier temps il apparaît donc inutile de purger des puits situés dans la zone d'influence d'un pompage d'alimentation en eau potable : les débits pompés assurent le renouvellement de l'eau dans les piézomètres (cas des sites de Betton et Ploemeur). Un prélèvement au front de la fracture permet un échantillonnage représentatif. Sur les autres sites, la perméabilité ou le débit des fractures semble permettre un renouvellement suffisant de l'eau dans le puits comme l'indiquent les variations de concentrations observées dans les suivis hydrochimiques temporels. Dans tous les cas la réalisation d'un pompage en forçant certains flux peut, au contraire, provoquer des mélanges difficiles à évaluer. De plus, le piézomètre est une perturbation pour le milieu naturel, le choix a donc été fait de ne pas « surajouter » les perturbations (Modica *et al.*, 1998) et de prélever dans les puits sans purge

préalable. Ceci nous permet, d'un prélèvement à l'autre, d'être toujours dans les mêmes conditions au niveau du puits et de s'affranchir des variations liées à la durée et au débit de pompage lors de la purge, qui peuvent ne pas toujours être maîtrisées.

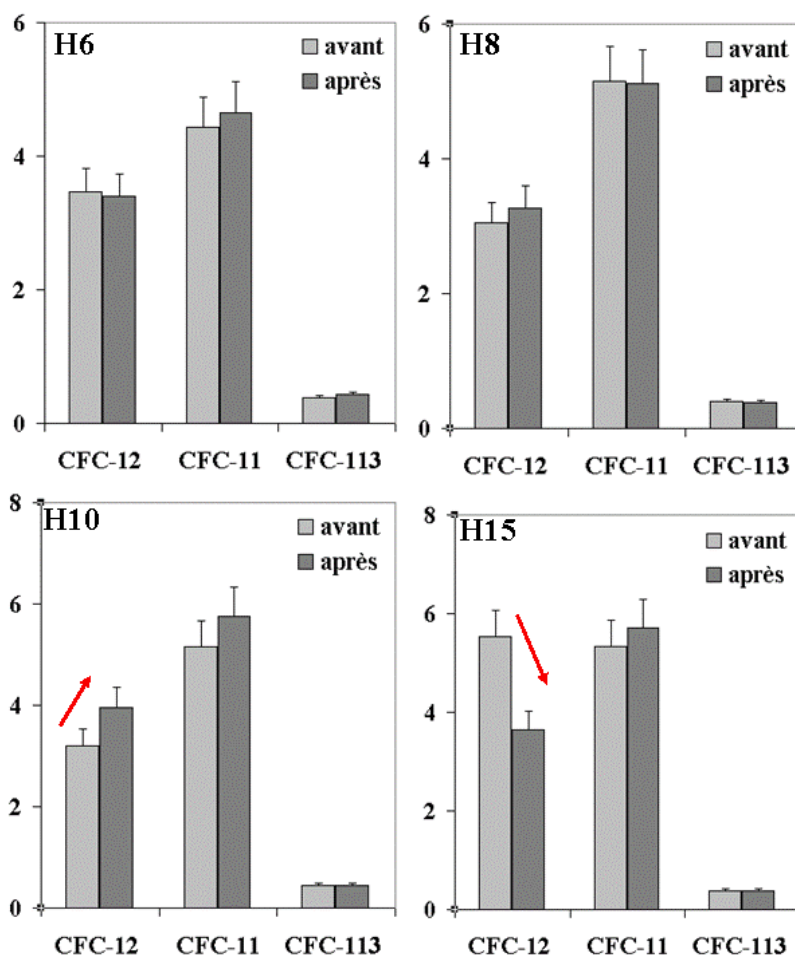


Figure 65 : Concentrations en CFC-12, CFC-11 et CFC-113 avant et après purge sur 4 piézomètres du site de Kerbernez. Les flèches représentent le sens des variations significatives.

L'idéal serait de connaître l'influence de la purge pour chaque puits de chaque site et ainsi d'adapter le protocole de prélèvement à chaque cas. Dans les puits, où plusieurs fractures sont présentes, l'influence du pompage (pour la purge ou le prélèvement) pourra être déterminée avec précision par une étude diagaphique complète. Il pourra alors être possible de mieux caractériser l'échantillon en terme de mélange potentiel.

### 1.2 – Système de prélèvement

Deux types d'outils sont couramment utilisés pour prélever de l'eau dans les forages :

- une pompe immergée
- un préleveur manuel

Le prélèvement par pompe immergée est le système le plus couramment utilisé dans la littérature. Il permet aussi un suivi en continu au cours du pompage. Il faut tout de même s'assurer que la pompe utilisée ne contienne pas d'éléments pouvant relarguer des CFC (comme certains joints toriques, attaches-rapides et autres pièces plastiques). Les pompes de marque Grundfoss (MP1), Keck et Fulz ne semblent induire aucune contamination des échantillons. L'autre source possible de contamination dans ce type d'échantillonnage est le tuyau par où transite l'eau pompée. Les matériaux couramment utilisés sont :

- le cuivre (Böhlke and Denver, 1995; Hofer and Imboden, 1998; Modica *et al.*, 1998; Beyerle *et al.*, 1999)
- l'aluminium (Dunkle *et al.*, 1993; Szabo *et al.*, 1996)
- le nylon (Dunkle *et al.*, 1993; Cook *et al.*, 1995; Cook *et al.*, 1996)
- le tygon (Szabo *et al.*, 1996; Plummer *et al.*, 2001)
- le viton (Modica *et al.*, 1998)
- le téflon (PTFE) (Dunkle *et al.*, 1993; Katz *et al.*, 1995; Szabo *et al.*, 1996; Puckett and Cowdery, 2002)

Le cuivre semble être le matériau présentant le moins de risque de contamination mais est aussi, de par sa rigidité, le moins adapté aux études de terrain.

Dans notre cas, les prélèvements avec une pompe immergée ont été réalisés à l'aide d'une pompe MP1 (Grundfoss) équipée d'un tuyau en polyéthylène (Figure 66). Des tests ont été réalisés quant à l'utilisation de ce matériau jamais mentionné dans la bibliographie et pourtant moins onéreux que les autres matériaux couramment utilisés. Ces tests préliminaires ont permis de mettre en évidence une absence de contamination, après un temps de rinçage du système suffisant (environ 1 heure) (Labasque, 2006). Le système de stockage (ampoule – Partie II -Chapitre II -1.3) est directement relié à la sortie du tuyau.

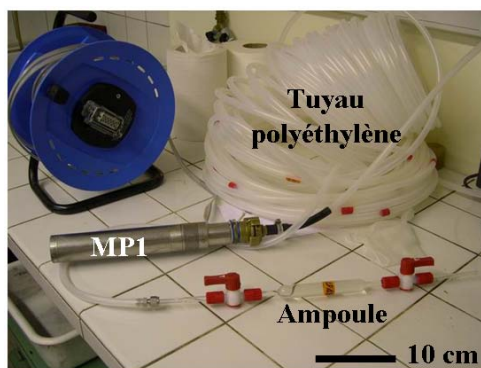


Figure 66 : Système de pompage employé pour l'étude : pompe MP1 et tuyau en polyéthylène

Le préleveur manuel choisi est un préleveur d'échantillon en acrylique et téflon de la société ISMA. Ce préleveur est descendu dans le puits à la profondeur désirée et est ensuite fermé par l'envoi d'un messenger (poids métallique). Durant la descente, l'eau est supposée circuler librement dans le tube. Dans les puits à fractures multiples, le passage à travers une couche plus concentrée ne laisse pas d'effet mémoire au niveau de l'échantillon prélevé dans une couche plus profonde moins concentrée. Contrairement aux préleveurs à billes, la fermeture du tube lors de l'envoi du messenger permet d'éviter une contamination de l'échantillon lors de la remontée dans le puits et le passage par des zones hydrochimiquement différentes (Figure 67).

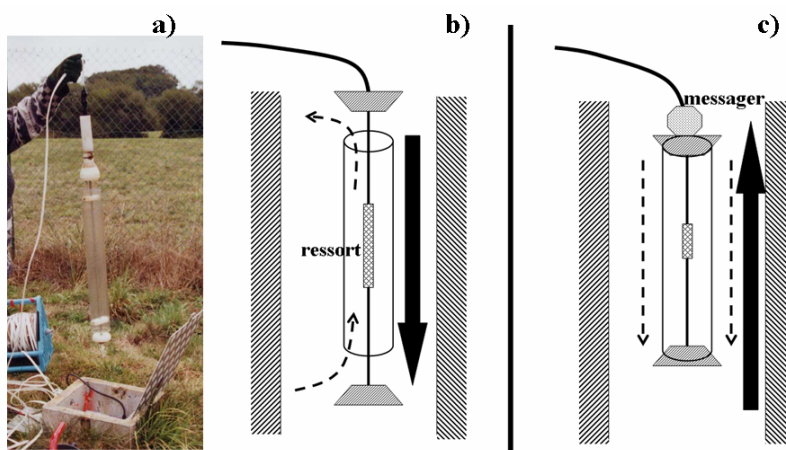


Figure 67 : a) Photo du préleveur manuel utilisé. b) Position du préleveur en descente. c) position du préleveur en remontée

Le préleveur manuel, de par sa facilité de transport et d'utilisation, a fréquemment été préféré au système de pompe immergée qui nécessite la présence d'une source électrique (groupe électrogène par exemple).

### 1.3 – Stockage

L'eau, prélevée en vue de l'analyse des CFC, est transférée à l'aide de tubes inox vers une ampoule en verre d'environ 28 mL (Figure 68). Cette ampoule possède, à chaque extrémité, un robinet 3-voies en téflon qui permette le rinçage du tuyau de transfert et le remplissage de l'ampoule tout en assurant un échantillonnage sans contact atmosphérique (Pruvost *et al.*, 1999). L'ampoule est rincée par l'équivalent de trois fois son volume avant d'être fermée et stockée.



Figure 68 : Transfert de l'eau du préleveur vers l'ampoule

Contrairement à d'autres études (Oster *et al.*, 1996; Pruvost *et al.*, 1999; Bauer *et al.*, 2001) nous avons décidé de ne pas immerger nos ampoules sous l'eau pendant le stockage. En effet, une meilleure conservation des ampoules dans l'air a été observée : la conservation dans l'eau favorise l'adsorption des CFC contenus dans l'environnement de stockage sur les robinets en téflon. Cette contamination va donc être analysée en même temps que l'échantillon. L'adsorption des CFC a déjà été observée sur des matériaux métalliques non traités (comme l'aluminium) ou des polymères (Reynolds *et al.*, 1990).

Contrairement aux ampoules de verre scellées utilisées à l'USGS (Busenberg and Plummer, 1992) ou aux tubes de cuivres (Jean-Baptiste *et al.*, 1994) qui permettent un stockage à long terme de l'eau, les ampoules en verre utilisées dans cette étude ont une durée de stockage limitée, de l'ordre de 3 jours, liée à l'étanchéité des robinets en téflon (Pruvost *et al.*, 1999).

Le stockage en tube de cuivre a été testé avec succès, mais n'a été que peu utilisé jusqu'à présent (Labasque, 2006). L'utilisation des ampoules en verre nous permet de réaliser une vingtaine d'échantillons en une journée, qui sont analysés dans les 2 jours suivants. Ce rythme a parfaitement convenu aux sites et objectifs de ce travail (sites à moins de 200km du laboratoire avec un nombre réduit de points à échantillonner). L'utilisation des tubes de cuivre est un peu plus contraignante mais permet de stocker un grand nombre d'échantillons pour une analyse ultérieure.

## 1.4 – Représentativité du prélèvement

Lorsque des concentrations élevées sont observées dans des échantillons et qu'aucune contamination locale ne semble exister, les doutes se tournent vers les méthodes d'échantillonnage et/ou de construction des piézomètres : comme le PVC des tubages ou le ciment (Thompson and Hayes, 1979; Reynolds *et al.*, 1990; Busenberg and Plummer, 1992; Dunkle *et al.*, 1993; Szabo *et al.*, 1996). Il convient donc de valider les choix des outils de prélèvement et de stockage des échantillons pour s'assurer de la représentativité des échantillons prélevés.

En ce qui concerne les méthodes d'échantillonnage, il est relativement simple théoriquement de lever un éventuel doute. Une validation des méthodes de prélèvement et de stockage peut être réalisée en analysant une eau dont les concentrations sont préalablement connues (Hofer and Imboden, 1998). Sur le site de Betton, il a été montré par analyse au  $^{14}\text{C}$  que l'eau présente en profondeur est âgée d'au minimum 10400 ans (Geoarmor, 2002, Partie I -Chapitre III -1). Toute présence de CFC semble donc peu probable à cette profondeur (à l'exception près de l'existence d'un mélange). L'analyse de l'eau prélevée à 79m dans le puits Pz7 montre des concentrations en CFC inférieures à la limite de détection de la méthode indiquant la non-contamination des échantillons par la méthode d'échantillonnage choisie (préleveur manuel) et la méthode de stockage (ampoules en verres avec robinets téflon) (Figure 69). De plus il ne semble pas y avoir de contamination liée au tubage PVC dans ce puits.

De même sur le site de Kerbernez de fortes concentrations ont été observées sur un des deux sous-bassins (Kerbernez) (Partie II -Chapitre III -1.3). Or les deux sous bassins-versants ont été équipés par la même entreprise à la même période (même origine du PVC utilisé en tubage, même cimentation). La source de pollution du sous-bassin de Kerbernez est donc à

rechercher ailleurs que dans l'existence du tubage en PVC ou dans le protocole d'échantillonnage.

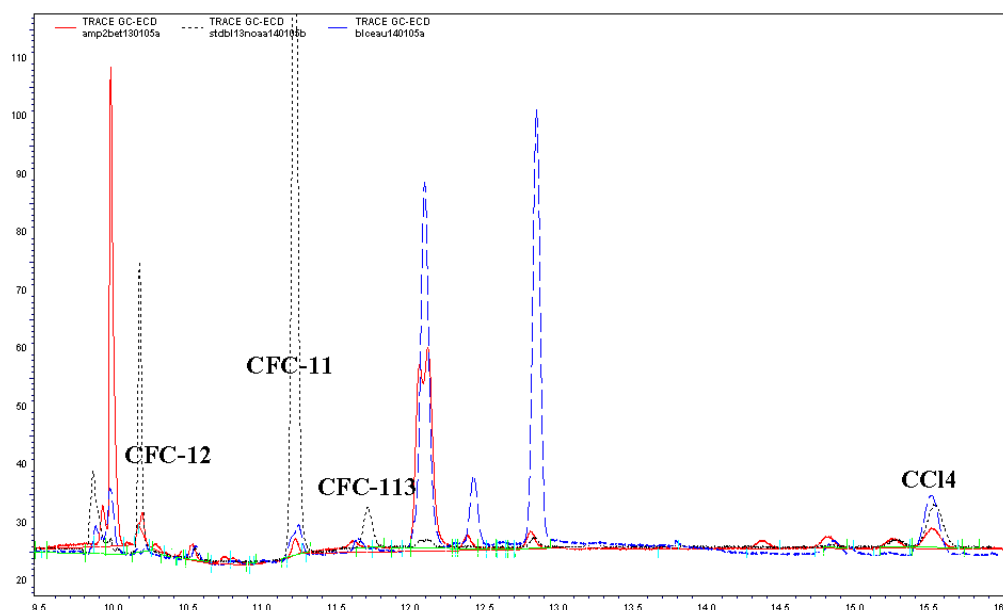


Figure 69 : Chromatogrammes. En noir (pointillé) un standard d'air (5mL) et en rouge (trait plein) l'échantillon Pz7. Le chromatogramme de l'échantillon Pz7 se confond avec celui du blanc circuit (ligne bleue avec tirets).

## 2 – Analyse

La difficulté de l'analyse de composés tels que les CFC dans les eaux souterraines est liée à leur faible solubilité. Ceci induit des concentrations faibles dans l'eau : de la dizaine à la centaine de picomoles par litre ( $10^{-12}$  mol/L). Il est donc nécessaire avant de réaliser l'analyse proprement dite, d'extraire les gaz de l'eau et de préconcentrer les échantillons de façon à augmenter la sensibilité des analyses. La technique utilisée est celle du « purge-and-trap » qui repose sur l'extraction gaz-liquide de composés volatiles par bullage d'un gaz inerte puis concentration sur un support adapté et désorption à chaud (Swinerton and Linnenbom, 1967).

La première description d'une méthode d'analyse adaptée à l'hydrogéologie continentale est l'adaptation par Busenberg et Plummer (1992) de la méthode d'analyse dans l'eau et dans l'air du CFC-11 et CFC-12 développée par Bullister and Weiss, 1988. Des variantes de ce protocole permettent d'analyser, en même temps que les CFC, les gaz nobles (Hofer and Imboden, 1998), le  $\text{CCl}_4$  (Bockgard *et al.*, 2004, cette étude) ou de nouveaux traceurs comme le  $\text{SF}_6$  (Vollmer and Weiss, 2002). Quel que soit le protocole analytique utilisé, il est toujours

basé sur les mêmes étapes (Figure 70) : le dégazage de l'échantillon d'eau par un gaz purifié, la préconcentration des échantillons par piégeage à froid, puis la désorption à chaud de ces gaz et enfin, injection dans le système chromatographique. La chromatographie en phase gazeuse est préconisée pour l'analyse de composés à faible point d'ébullition comme les CFC. Le détecteur à capture d'électron (ECD) est spécifique des composés halogénés et permet d'obtenir une grande sensibilité. La méthode d'analyse est donc parfaitement adaptée à ces composés, et permet une limite de détection de l'ordre de  $10^{-15}$  en poids et de  $10^{-12}$  en volume (Busenberg *et al.*, 1993; Plummer *et al.*, 1998).

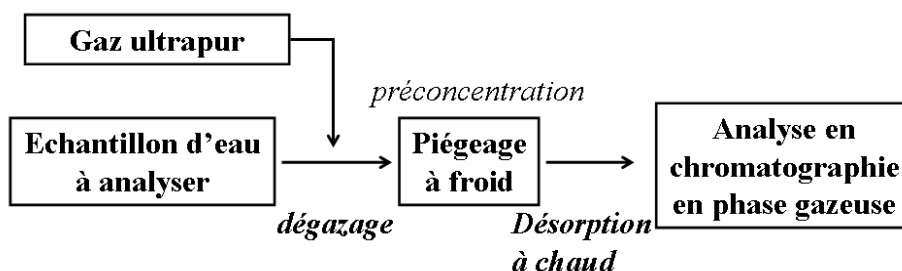


Figure 70 : Les différentes phases de l'analyse des CFC

Notre procédure analytique est largement inspirée de celle développée par Pruvost et al (1999) (Figure 71 et Figure 72). Le gaz vecteur utilisé est de l'azote ultrapur (Alpha 2, Air Liquide) purifié au niveau de trois filtres (un tamis moléculaire pour l'eau et les composés organiques volatils, du charbon actif pour les traces d'hydrocarbures et un piège à oxygène). L'échantillon est transféré à l'aide de vannes dans un dégazeur en verre où les gaz sont extraits par bullage de l'azote pendant 10min. Un réfrigérant et un piège (tube rempli) de perchlorate de manganèse empêchent toute molécule d'eau d'aller plus loin dans le circuit et d'endommager le piège. Les gaz extraits sont stockés dans un piège en inox de diamètre 1/16<sup>ème</sup> de pouce de 7cm de long rempli de Porasil C (support de phase chromatographique). Le piège est maintenu à froid dans un bain d'éthanol réfrigéré (-100°C), puis le piège est transféré dans de l'eau bouillante (+100°C) pour désorber les gaz préalablement piégés à froid. Les gaz sont ensuite injectés dans une pré-colonne (environ 1,6m de long) puis dans une colonne de chromatographie (75m) avant la détection par ECD (capteur d'électrons). Le passage de la pré-colonne vers la colonne est contrôlé par une vanne permettant de limiter l'entrée dans la colonne de chromatographie aux composés piégés les plus légers. Une analyse complète dure 10 minutes pour le dégazage et 10 minutes d'analyse.



De façon à améliorer la séparation de certains CFC (comme le CFC-12) et de permettre l'analyse d'autres composés, des tests sont effectués sur d'autres supports chromatographiques pour le piège. De même une automatisation du purge-and-trap est envisagée. Cette méthodologie est donc appelée à évoluer.

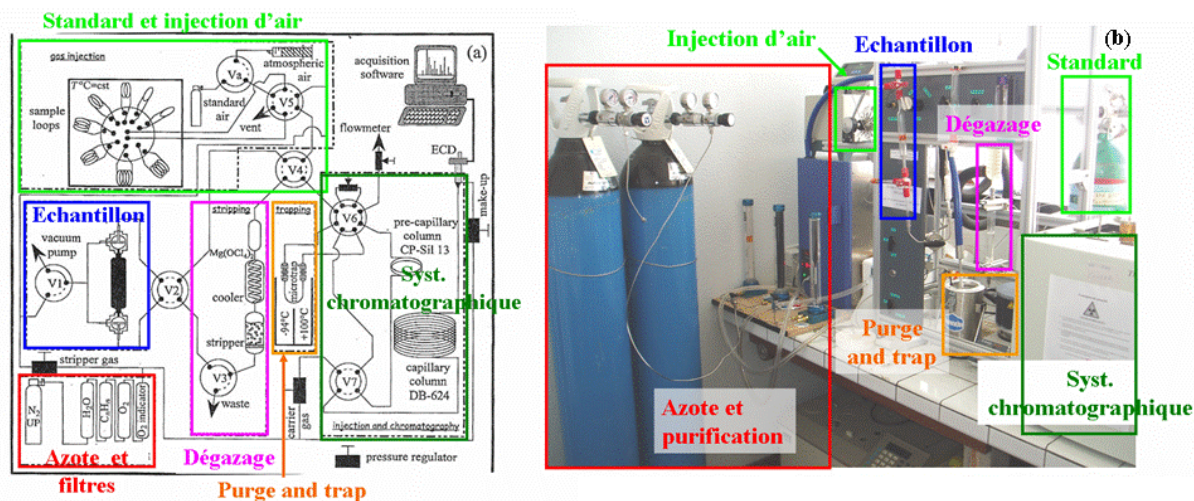


Figure 71 : (a) : Schéma du montage du système d'analyse des CFC (d'après Pruvost et al., 1999).  
(b) : Photo du système d'analyse mis en place

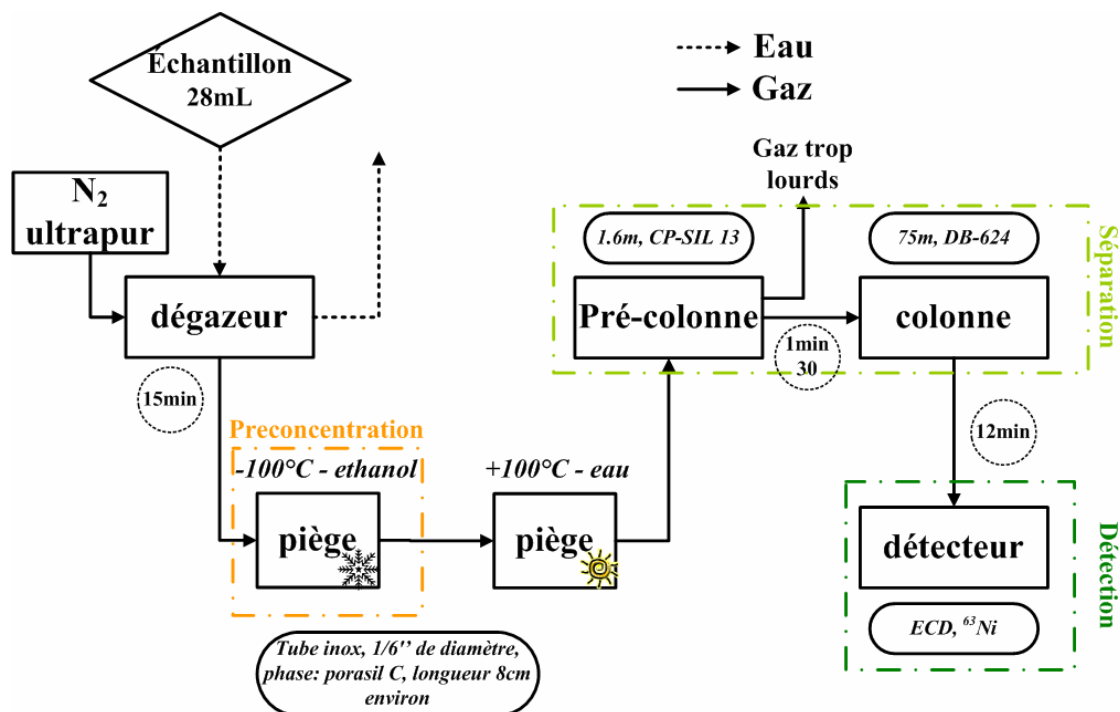


Figure 72 : Schéma simplifié du protocole d'analyse avec temps et caractéristiques principales.

La méthode d'analyse a été statistiquement validée en ce qui concerne sa répétabilité (analyses successives d'échantillons de même origine) et sa reproductibilité (analyse d'un même point avec plusieurs échantillons prélevés lors de différentes campagnes) (Labasque, 2006). L'incertitude analytique est estimée par l'analyse de la répétabilité d'un standard d'air. Le Tableau 9 présente les résultats de 5 analyses de standard (volume injecté 2mL). L'incertitude analytique est estimée à 1 à 2% pour les 3 CFC.

Tableau 9 : Mesure de la répétabilité sur un échantillon de standard d'air. CV = coefficient de variation

	CFC-12	CFC-11	CFC-113	CCl4
aire1	734314	2072274	219574	272968
aire2	711399	2082354	214034	267921
aire3	703691	2053427	208366	303354
aire4	718249	2045540	215448	315727
aire5	705154	2062684	210318	349785
<b>moyenne</b>	714561	2063256	213548	301951
<b>ecart-tye</b>	12454	14636	4400	33459
<b>CV%</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>11</b>
<b>incertitude +/-</b>	15464	18173	5464	41544

## 2.1 – Calibration

La calibration du système d'analyse a été réalisée quotidiennement en période d'analyse. Le standard utilisé est un standard d'air fourni par le département Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CDML) de la NOAA avec des concentrations certifiées par intercalibration avec des étalons gravimétriques (Tableau 10).

Tableau 10 : Concentrations du standard utilisé pour la calibration du système d'analyse

Composé	Concentration en ppt	Ecart type	Echelle
N <sub>2</sub> O	319 160	0,14	2000
CFC-12	539,8	1	2001
CFC-11	256,0	0,9	1992
CFC-113	81,3	0,3	2003
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	23,2	0,1	2003
CCl <sub>4</sub>	95,3	0,3	1996
SF <sub>6</sub>	5,8	0,05	2000
CHCl <sub>3</sub>	10,6	0,1	1992

La calibration consiste à injecter un volume de standard (et donc un nombre de moles) connu à l'aide de boucles d'injection (tubes inox de volume calibré). 6 boucles sont disponibles : de 0,1 à 5 mL, équivalentes approximativement (suivant la température et la pression) à une gamme de :

- 0 à 0,25 pmol de CFC-12
- 0 à 0,15 pmol de CFC-11
- 0 à 0,04 pmol de CFC-113
- 0 à 0,05 pmol de  $\text{CCl}_4$

Un exemple de droites de calibration obtenues est présenté Figure 73 et un exemple de chromatogrammes Figure 74. Quel que soit le composé, la calibration peut être considérée comme linéaire pour la gamme testée. La plus grande dispersion est observée pour le  $\text{CCl}_4$ . Cette gamme convient parfaitement aux concentrations observées pour une eau à l'équilibre avec l'atmosphère soit pour des valeurs de 0,10 – 0,16 et 0,012 pmol pour le CFC-12, CFC-11 et CFC-113 respectivement dans une ampoule de 28mL. Par contre cette gamme ne correspond pas aux teneurs en  $\text{CCl}_4$  observées dans une ampoule à l'équilibre avec l'atmosphère actuelle (0,158 pmol), mais le  $\text{CCl}_4$  est très régulièrement dégradé. Il arrive néanmoins que le nombre de moles de CFC ou  $\text{CCl}_4$  d'un échantillon dépasse cette gamme (contamination locale). Dans ce cas nous considérons que la réponse du détecteur (en aire) reste linéaire pour ces plus fortes concentrations, mais ces points sont indiqués comme sursaturés et l'incertitude associée est importante. L'utilisation de boucles calibrées de volume supérieur pourrait permettre de tester la linéarité du détecteur à de fortes concentrations. Malgré tout, les sursaturations ne permettent pas de datation et la forte incertitude qui y est associée n'est donc pas limitante pour la méthode.

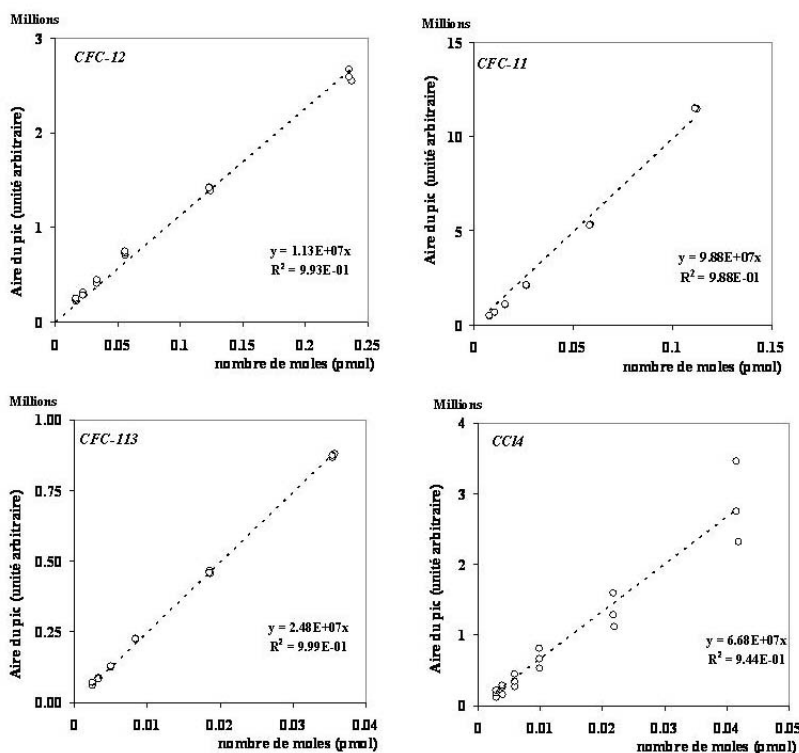


Figure 73 : Résultat de la calibration du 16/02/05. 2 à 3 points par volume injecté, 6 volumes testés

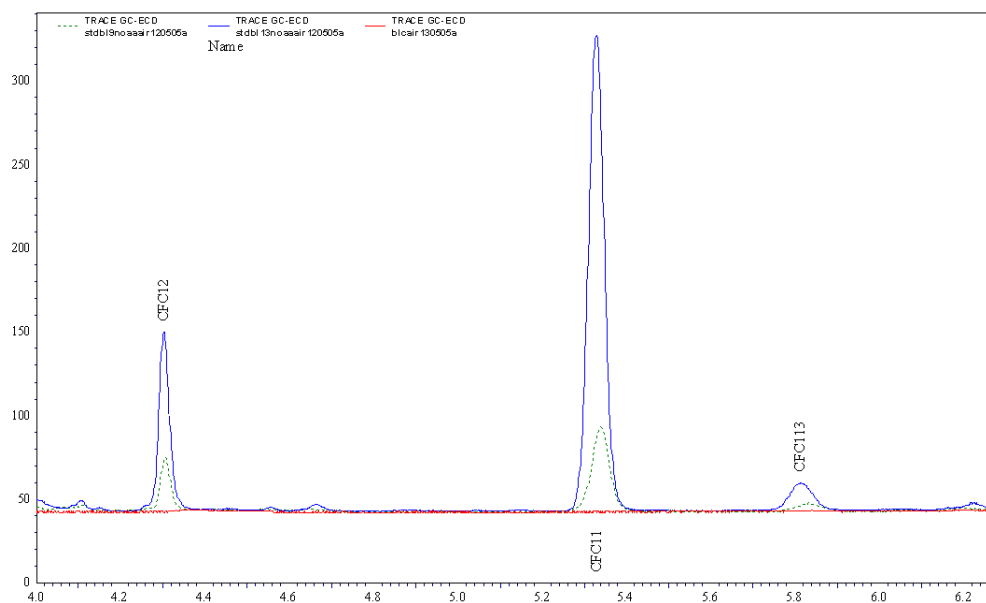


Figure 74 : Chromatogramme de 2 volumes de standard (9 et 13 mL) et d'un blanc du circuit air (en rouge) utilisés en calibration. Boucle de 13mL en bleue, celle de 9mL en vert pointillé.

## 2.2 – Validation statistique de l'analyse

Lors de tests de répétabilité sur des échantillons d'eau, la variation intrinsèque de l'eau du puits vient s'ajouter à l'incertitude analytique. La répétabilité a été testée sur le puits de Beaulieu (puits de test situé dans l'enceinte du laboratoire). Les résultats sont présentés Tableau 11. Il s'agit des résultats de l'analyse de 10 échantillons d'eau prélevés successivement à l'aide d'une pompe MP1 équipée d'un tuyau en polyéthylène. Le coefficient de variation sur l'analyse des 4 halocarbonés est situé entre 15 et 20%. Ces valeurs, quelque peu élevées, peuvent être expliquées par une forte hétérogénéité de l'eau de ce puits et une faible connaissance des flux pouvant être induits par le pompage. Malgré tout, pour une analyse de traces, cette variation est acceptable d'autant plus que dans les gammes d'âge testées (période de croissance exponentielle des concentrations) cette incertitude sur la mesure n'induit une incertitude sur les âges que de 1 ou 2 ans pour les 3 CFC.

*Tableau 11 : Résultats d'un test de répétabilité sur 10 échantillons (n) du puits du site de Beaulieu.  
CV = coefficient de variation*

	<b>CFC-12</b> pmol/L	<b>CFC-11</b> pmol/L	<b>CFC-113</b> pmol/L	<b>CCl4</b> pmol/L
<b>moyenne</b>	1,02	1,34	0,20	5,20
<b>écart type</b>	0,17	0,19	0,04	0,94
<b>cv %</b>	<b>16,2</b>	<b>14,2</b>	<b>19,3</b>	<b>18,2</b>
<b>n</b>	10	10	10	10
<b>incertitude (95%) sur la mesure en pmol/L</b>	0,12	0,13	0,03	0,67
<b>Age estimé</b>	1974	1969	1980	1976
<b>Incetitude (95%) sur l'âge en années</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>

La reproductibilité réalisée sur le site de Betton indique des valeurs proches de 4% en CFC-11, 9% en CFC-12 et 12% en CFC-113 (Tableau 12). Ceci permet de relativiser les données de la répétabilité réalisées à Beaulieu. En effet une répétabilité effectuée en septembre 2005 sur le puits Pz4 du site de Betton indique un coefficient de variation proche de 2 % en CFC-11. Il semble donc qu'il faudrait refaire le test de répétabilité sur les puits du site de Betton (plus stable et mieux contraints chimiquement – en cours de réalisation).

Tableau 12 : Résultats du test de reproductibilité sur le puits Pz2. CV = coefficient de variation

Date	CFC-12 (pmol/L)	CFC-11 (pmol/L)	CFC-113 (pmol/L)	CCl4 (pmol/L)
14/01/2005	3,83	2,65	0,15	0,17
	4,29	2,55	0,13	0,43
25/11/2004	3,98	2,43	0,16	0,59
	3,34	2,62	0,16	0,74
18/11/2004	3,94	2,62	0,16	0,51
	3,88	2,71	0,19	0,34
<b>ecart-type</b>	<b>0,34</b>	<b>0,1</b>	<b>0,02</b>	<b>0,2</b>
<b>CV %</b>	<b>9</b>	<b>4</b>	<b>12</b>	<b>46</b>

### 2.3 – Calcul des concentrations atmosphériques équivalentes

L'interprétation des chromatogrammes permet donc d'obtenir une aire, celle-ci est transformée en concentration en pmol/L par utilisation des droites de calibration et correction par le volume d'ampoule. L'application de la loi de Henry modifiée (Équation 17) permet d'obtenir les concentrations atmosphériques équivalentes en pptv qui pourront directement être comparées aux données des courbes atmosphériques (Annexe 3).

La température de recharge de l'eau analysée est un facteur clef du passage des concentrations dissoutes aux concentrations atmosphériques équivalentes. Les températures relevées lors des prélèvements pour le suivi chimique et/ou l'analyse CFC, sont souvent comprises entre 11 et 13°C en période de recharge. La Bretagne (région d'étude) est située en climat tempéré océanique avec des hivers doux. Nous avons donc choisi de fixer la température de recharge à 12°C pour tous les sites étudiés, indépendamment de leur température au moment du prélèvement. L'incertitude liée à la température de recharge est de l'ordre d'une ½ année par degré Celsius (pour les datations avant 1990). D'après les données de terrain il semble que cette température de recharge soit bien contrainte à  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Nous pouvons donc estimer que le fait de choisir une seule température et non pas une gamme de température induit une incertitude de  $\pm 1$  an.

### 3 – Interprétation des données brutes

Dans les études hydrogéologiques de détermination des temps de résidence à l'aide de CFC, les trois molécules analysées sont le CFC-12, le CFC-11 et le CFC-113. Ce sont les CFC les plus produits et présentant les concentrations atmosphériques les plus importantes. La combinaison de l'analyse de trois traceurs permet de disposer de trois âges indépendants qui vont permettre de contraindre l'incertitude sur l'âge (Katz *et al.*, 2001). De plus, ces composés n'ont pas les mêmes origines et applications : le CFC-11 est un gaz propulseur, le CFC-12 un réfrigérant et le CFC-113 un solvant, il est donc théoriquement peu probable qu'il existe une contamination locale concernant les trois CFC simultanément.

Le rapport des concentrations entre deux CFC est aussi un paramètre qui peut permettre l'estimation de l'âge apparent de l'eau, avec pour chaque rapport entre CFC une zone d'applicabilité définie (Figure 75). Bien que très utilisé en océanographie, l'application en milieu continental est plus compliquée : l'utilisation des rapports conduit à cumuler les incertitudes sur chaque CFC qui rend cette méthode difficilement applicable (Busenberg and Plummer, 2000). En milieu continental, l'utilisation des données issues de chaque CFC, comme un traceur indépendant, permet une datation plus précise et de meilleure qualité (Plummer *et al.*, 1998). De plus, l'analyse de trois CFC permet d'augmenter la précision des mesures et de réaliser un auto-diagnostic de la méthode (Cook and Solomon, 1997).

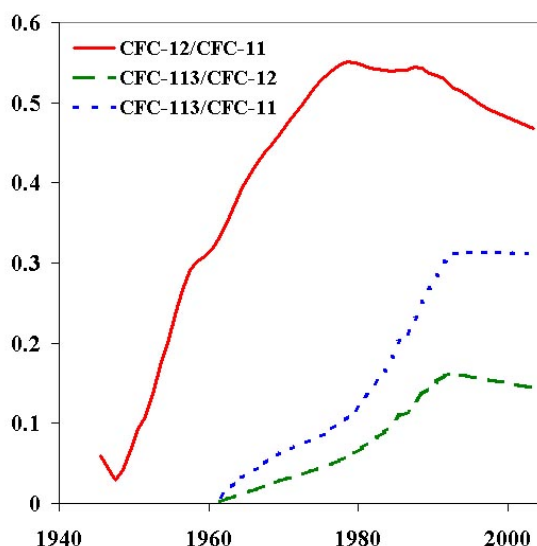


Figure 75 : Courbes d'évolution du rapport de concentration entre les CFC

La détermination du  $\text{CCl}_4$  permet d'identifier les eaux récentes (Bockgard *et al.*, 2004). En effet le  $\text{CCl}_4$  est très vite dégradé (Partie II -Chapitre I -1.3.9), de manière générale, sa concentration est faible et indique un âge en désaccord avec ceux obtenus par les CFC. Par contre, dans les eaux récentes, les concentrations en  $\text{CCl}_4$  sont souvent proches de la saturation ou sursaturées (Tableau 13).

*Tableau 13 : Eaux récentes. Les concentrations en  $\text{CCl}_4$  sont données à titre indicatif étant donné les problèmes de calibration sur ce composé (Partie II -Chapitre II -2.1)*

		CFC-12		CFC-11		CFC-113		CCl <sub>4</sub>
		pptv	age	pptv	age	pptv	age	pptv
<b>Arguenon</b>	A0	669	saturation	259	saturation	80.9	1997/2005	185
<b>Kerbernez</b>	H10	509	1989-1996	265	1991/1998	79.3	1991/2004	89
<b>Kerbernez</b>	Air	647	saturation	236	92.16036	80.1	saturation	266

Les CFC étant utilisés comme 3 traceurs indépendants, plusieurs cas de figure ont pu être rencontrés quant à leur concordance ou non entre eux sur les âges indiqués. L'analyse des résultats obtenus sur une centaine de points différents (puits ou profondeurs d'un même puits) représentant 250 analyses environ a permis de distinguer 5 grands cas de figure dans l'interprétation des données aboutissant à l'obtention des âges. Les différents cas observés ont été classés en 5 groupes détaillés ci-après avec des exemples :

- cas a : les trois CFC sont concordants
- cas b : l'échantillon présente une contamination de l'un des trois CFC
- cas c : l'échantillon semble contaminé en deux des CFC
- cas d : le CFC 11 semble dégradé
- cas e : situation complexe pouvant regrouper plusieurs des autres types

### 3.1 – Groupe a : cas simple

Ce cas est le plus simple à interpréter : les 3 CFC donnent un âge concordant à 1 ou 2 ans près. L'âge correspond donc à la moyenne des trois âges donnés par les traceurs (Tableau 14). Ce cas se présente dans près d'un quart des cas (environ 24% des points étudiés).



Tableau 14 : exemple de points pour lesquels les trois CFC donnent un âge concordant

		CFC-12		CFC-11		CFC-113		CCI4
		pptv	age	pptv	age	pptv	age	pptv
<b>Ploemeur</b>	<b>F20</b>	455	1988	227	1986	57.2	1987	4
<b>Kerbernez</b>	<b>F5b</b>	455	1988	242	1988	55.3	1987	23

### 3.2 – Groupe b : l'échantillon présente une contamination de l'un des trois CFC

Dans ce cas deux des CFC présentent un âge concordant à 4 ans près, et le troisième présente une valeur supérieure (Tableau 15). La contamination est mise en évidence par une concentration supérieure à celle pouvant être observée pour un simple équilibre avec les plus fortes teneurs atmosphériques possibles. Dans ce cas cette valeur est écartée et l'âge est déduit de la moyenne des 2 autres CFC. Ce cas est observé dans un peu plus de 25% des cas. Plus de 70% des sursaturations concernent le CFC-12 (réfrigérant). Une sursaturation en CFC-113 n'est rencontrée que sur un seul site très probablement car ce composé est un solvant plutôt utilisé en industrie donc rare en milieu rural où sont réalisées la plupart de nos études.

Tableau 15 : Exemples de points du groupe b

		CFC-12		CFC-11		CFC-113		CCI4
		pptv	age	pptv	age	pptv	age	pptv
<b>Kerbernez</b>	<b>F4</b>	<b>813</b>	ssat	247	1988	59.7	1988	15
<b>Betton</b>	<b>Pz2</b>	<b>940</b>	ssat	148	1978	27.3	1982	21
<b>Ploemeur</b>	<b>F34</b>	436	1987	<b>496</b>	ssat	53.5	1987	26
<b>Arguenon</b>	<b>A8</b>	68	1966	33	1966	<b>213.5</b>	ssat	

### 3.3 – Groupe c : l'échantillon semble contaminé en deux des CFC

Ce cas est quasiment aussi fréquent que les deux cas précédents (20%). De même que précédemment, les contaminations en CFC-113 sont rares et ce sont les CFC-12 et CFC-11 qui présentent le plus souvent des sursaturations (Tableau 16). Dans ce cas, l'âge n'est déduit que de la concentration en CFC-113. On estime généralement que si au moins deux des trois âges modélisés ne sont pas concordants, la datation peut être difficile à interpréter (Spurlock *et al.*, 2000). L'incertitude sur ces valeurs est évidemment plus grande que dans les deux autres cas de figure, mais si les données sont répétables et reproductibles une certaine confiance peut être accordée à ces âges issus d'un unique traceur.

Tableau 16 : Exemples de cas du type c

		CFC-12		CFC-11		CFC-113		CCl <sub>4</sub>
		pptv	age	pptv	age	pptv	age	pptv
Ploemeur	F35	<b>5103</b>	ssat	<b>1883</b>	ssat	35.3	1991	19
Ploemeur	F6	<b>5224</b>	ssat	<b>1361</b>	ssat	48.1	1986	8
Kerbernez	B5b	<b>1589</b>	ssat	<b>714</b>	ssat	58.5	1987	7
Arguenon	A2	<b>620</b>	ssat	203	1984	<b>183.0</b>	ssat	12

### 3.4 – Groupe d : le CFC-11 est dégradé

Après le CCl<sub>4</sub>, le CFC-11 est la molécule la plus sensible à la dégradation. Sa dégradation peut avoir lieu dès l'apparition des conditions nécessaires à la réduction des nitrates (Partie II -Chapitre I -1.3.9). Dans les eaux souterraines, la consommation d'oxygène peut être forte et la dénitrification peut se mettre en place assez rapidement dans des microsites. Dans ce type d'échantillon, le CFC-12 et le CFC-113 donnent un âge concordant alors que le CFC-11 indique systématiquement un temps de résidence plus grand (Tableau 17). Ce décalage peut être attribué à une diminution des concentrations en CFC-11 par dégradation bactérienne. Seules les données issues de l'analyse du CFC-12 et CFC-113 servent donc à l'estimation de l'âge de l'eau. Ce cas de figure représente 16% des datations réalisées.

Tableau 17 : Illustration de cas du groupe d

		CFC-12		CFC-11		CFC-113		CCl4
		pptv	age	pptv	age	pptv	age	pptv
<b>Ploemeur</b>	<b>F36</b>	480	1989	75	<b>1972</b>	37.7	1984	46
<b>Hanvec</b>	<b>S4</b>	317	1980	16	<b>1962</b>	26.0	1981	29
<b>Betton</b>	<b>Pz3</b>	438	1987	176	<b>1980</b>	57.0	1987	18

### 3.5 – Groupe e : cas complexes

Dans les 14% de cas restants, la datation n'est pas aisée et il est parfois impossible de conclure sur un âge. Souvent, dans ce cas, chaque CFC indique une décennie différente (Tableau 18). Ce cas, indique l'action combinée de différents processus (dégradation, contamination, mélange) qui modifient les concentrations en CFC. Pour certains points des hypothèses peuvent être émises pour essayer de déterminer l'âge de l'eau.

Dans MF2, à Ploemeur, les nitrates sont réduits, il est donc probable que le CFC-11 soit dégradé. Sur le site il a été montré une contamination récurrente en CFC-12. Il paraît donc logique de n'accorder qu'une faible confiance aux données de CFC-12 et CFC-11 mais d'accorder une plus grande importance à l'âge déduit par le CFC-113. Dans ces cas l'intercomparaison entre méthodes de datation prend tout son sens. En effet, pour ce point la méthode tritium/hélium laisse apparaître une forte concentration en hélium indiquant plutôt un âge important et confirmant l'inadéquation de celui indiqué par le CFC-12 et le CFC-113, validant les hypothèses de contamination et de dégradation faites.

Un second cas de figure dans ce groupe rencontré à plusieurs reprises est celui de deux valeurs en CFC-11 et CFC-113 proches de 0 et une valeur de CFC-12 dans la gamme du possible mais non concordante avec les deux autres traceurs (exemples de P1 Hanvec et de F11 Ploemeur). Dans ce cas deux hypothèses peuvent être valides :

- La valeur forte de CFC-12 peut-être interprétée comme une contamination. En effet comme vu précédemment, les sursaturations concernent principalement le CFC-12 sur les sites bretons étudiés. Ce phénomène peut être amplifié par d'éventuels mélanges entre une eau ancienne et une eau fortement contaminée en CFC-12. Dans ce cas les âges seront déterminés à partir des concentrations en CFC-11 et CFC-113

- il est aussi possible qu'au niveau de ces points, des conditions redox permettant la dégradation du CFC-11 mais aussi du CFC-113 se soient développées. Le CFC-12 est le moins sensible à la dégradation microbienne (Partie II -Chapitre I -1.3.9), des concentrations faibles voire nulles en CFC-11 et CFC-113 peuvent être associées à des concentrations « normales » en CFC-12. Dans ce cas le CFC-12 peut être représentatif de l'âge de l'eau

Tableau 18 : Exemple d'échantillons du groupe e

		CFC-12		CFC-11		CFC-113		CCl4
		pptv	age	pptv	age	pptv	age	pptv
<b>Ploemeur</b>	<b>MF2</b>	243	1987	0	<1945	5.5	1972	24
<b>Betton</b>	<b>forage</b>	194	1974	1	1951	2.4	1968	179
<b>Hanvec</b>	<b>S3</b>	495	1990	4	1955	4.2	1970	26
<b>Hanvec</b>	<b>P1</b>	117	1969	0	<1945	0.0	<1965	21
<b>Ploemeur</b>	<b>F11</b>	225	1977	1	<1945	0.0	<1965	3

L'utilisation des CFC comme trois traceurs indépendants nécessite de prendre en compte les différents facteurs pouvant influencer les concentrations de chaque CFC les uns par rapport aux autres : contamination, dégradation. Les cas de figures régulièrement observés sont au nombre de 4 (a, b, c, d), une cinquième catégorie (e) regroupe l'ensemble des combinaisons des cas précédents.

type	description	age
<b>a</b>	accord entre CFC	moyenne de 3 âges
<b>b</b>	contamination d'un CFC	moyenne de 2 âges
<b>c</b>	contamination de 2 CFC	1 seul âge
<b>d</b>	dégradation du CFC-11	moyenne de 2 âges
<b>e</b>	cas complexe	étude globale nécessaire

## 4 – Incertitude sur les âges

---

La détermination de l'incertitude sur les âges nécessite de prendre en compte non seulement l'incertitude analytique et l'incertitude liée à l'utilisation d'une valeur unique de température, mais aussi tous les facteurs pouvant avoir une influence sur les concentrations en CFC et dont les variations ne sont pas précisément connues (variation des concentrations atmosphériques, excès d'air...Partie II -Chapitre I -1.3). Alors que l'incertitude liée à la méthode analytique a été estimée à 1 an sur notre protocole analytique (Partie II -Chapitre II -2.2), il est plus difficile de donner une valeur précise pour les incertitudes liées aux paramètres pré-cités. Sur l'ensemble des valeurs les écarts-types observés dans les cas de figure a, b et d (où au moins deux CFC servent à la définition de l'âge) sont compris entre 1,5 et 5 avec une moyenne des écarts-types de 1,7 ans. A l'opposé, l'incertitude globale peut être diminuée si les trois traceurs sont concordants et si la répétabilité et la reproductibilité sont fortes sur ce point.

**D'une manière générale, nous estimons l'incertitude sur les âges obtenus à 4 ans environ.**

## **Chapitre III – Echelle des temps de résidence des eaux souterraines à l'échelle de la Bretagne**

Le travail effectué pendant cette thèse a consisté en une étude globale de l'âge des eaux en Bretagne plutôt qu'une étude site par site. Dans le cadre de la préservation de la ressource en eau et des directives européennes sur l'atteinte du bon équilibre écologique de nos cours d'eau et des eaux souterraines en 2015, la connaissance du temps de résidence de l'eau est nécessaire pour une meilleure gestion des actions engagées. En effet, dans les aquifères de socle il est admis que 80% du débit de base est directement pourvu par les eaux souterraines (Sklash and Farvolden, 1979; Hinton *et al.*, 1994). La connaissance de leur âge permettra donc de mieux connaître le délai nécessaire à l'obtention de résultats perceptibles dans l'eau souterraine et celle des rivières suite à une action engagée au niveau de la surface.

Cette partie du travail de thèse fait l'objet d'une publication qui constitue la partie 2 de ce chapitre. La première partie est une présentation succincte des sites étudiés et plus particulièrement des points utilisés dans la rédaction de l'article.

### **1 – Sites étudiés<sup>11</sup>**

L'analyse des âges donnés par les méthodes de datation nécessite une bonne connaissance des lignes de flux et de l'environnement hydrogéologique du site : deux puits proches peuvent intercepter des lignes de flux et/ou réservoirs complètement différents (Dunkle *et al.*, 1993). Une connaissance fine du milieu est donc indispensable à la réalisation d'une datation de qualité.

La Bretagne est une unité géologique (roches silicatées peu perméables fracturées, métamorphiques ou magmatiques) et géographique (climat océanique marqué, proximité de l'océan) relativement homogène, avec une occupation du sol et activités anthropiques

---

<sup>11</sup> Les présentations des sites de Ploemeur et Betton pourront comporter quelques redites par rapports aux présentations de la partie « Caractérisation des aquifères fracturés hétérogènes » du présent document, ceci dans un souci de cohérence de la partie « datation » dans son ensemble qui peut ainsi être lue de manière indépendante.

associées plutôt similaires sur l'ensemble du territoire. Malgré cette homogénéité quelques caractéristiques peuvent varier d'un bassin-versant à l'autre :

- la roche composant le socle : schiste ou granite
- l'intensification de l'agriculture de la zone : pâturage extensif, culture raisonnée ou élevage hors-sol de porc à forte densité

De façon à pouvoir dresser une carte générale des temps de résidence des eaux souterraines en Bretagne, nous avons échantillonné 7 sites géographiquement distincts présentant des caractéristiques géologiques et/ou agricoles différentes (Figure 76).

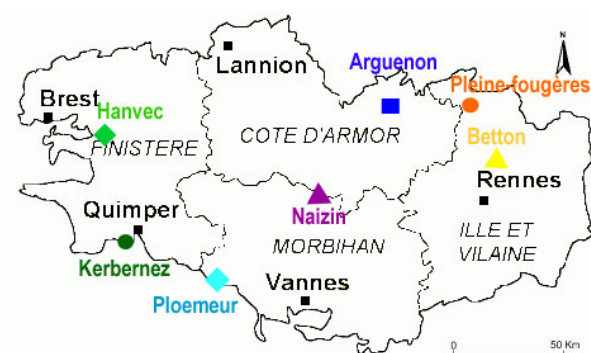


Figure 76 : Localisation des sites étudiés pour la détermination des temps de résidence.

D'une manière générale chacun des sites étudiés entre dans le schéma général des aquifères de socle où peuvent être identifiés 3 grands types de réservoirs souterrains (Partie I -Chapitre I -2 et Figure 77) :

- les zones de recharge : eaux souterraines les moins profondes situées en haut de versant
- la partie altérée du socle regroupant et la zone d'altérites et la zone hautement fissurée (20-30 m d'épaisseur) avec un rôle capacitif
- la zone plus profonde où seule existe une perméabilité de fissure liée à l'existence de structures tectoniques (zone transmissive)

Ces trois compartiments présentent une géochimie différente tant au niveau des concentrations observées, des conditions oxydo-réductrices que des processus mis en jeu. Ainsi les plus fortes concentrations en nitrates sont observées dans la zone altérée avec le maintien de conditions oxydantes alors pour la partie profonde où se développent souvent des

conditions réductrices nécessaires à la dénitrification et où des catalyseurs minéraux, tels que la pyrite, peuvent être présents les concentrations atteignent régulièrement des teneurs proches de 0 (Figure 78).

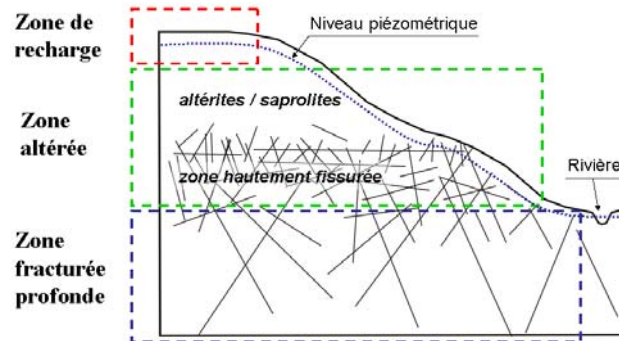


Figure 77: Schéma simplifié des aquifères de socle

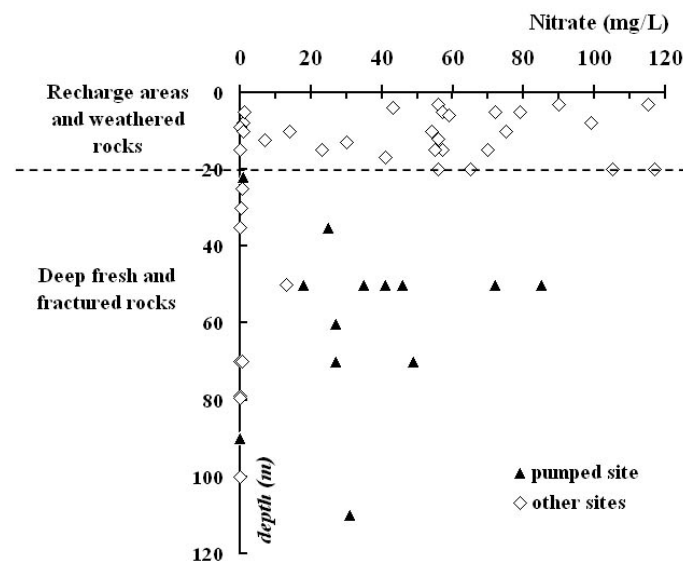


Figure 78 : Concentration en nitrates en fonction de la profondeur.

## 1.1 – Ploemeur

Le site de Ploemeur est un des sites suivis dans le cadre de la caractérisation hydrochimique des aquifères fracturés hétérogènes (Partie I -Chapitre III -2). Ce site fait partie de l'ORE H+ (Observatoire de Recherche en Environnement – Réseau national de sites Hydrogéologiques). Ce programme, piloté par Philippe Davy (IFR CAREN, UMR Géosciences Rennes) vise à maintenir et coordonner un réseau de sites hydrogéologiques pour la mesure et la



modélisation du transfert et de la réactivité des eaux dans les aquifères hétérogènes pour application dans le cadre de la protection, la gestion et l'exploitation des ressources en eaux souterraines. Les travaux se concentrent sur le couplage mesures/théories/modèles mais aussi sur un partenariat fort avec les utilisateurs finaux (municipalités). Ce projet regroupe trois sites principaux que sont les sites de Ploemeur, Cadarache et Poitiers auxquels viennent s'ajouter les sites expérimentaux de Beaulieu et Lavalette. L'équipe scientifique regroupe 4 laboratoires : Géosciences Rennes (université Rennes 1), ISTEEM (université Montpellier 2), Hydrasa (université de Poitiers) et le CEN/CEA (Cadarache) (Bour, 2004).

Le site exploité de Ploemeur est situé sur un accident géologique d'orientation N20 à relier à la zone de cisaillement régional sud-armoricain. De plus, la zone est située sur la limite sub-horizontale entre le granite de Guidel et le micaschiste (Cogne *et al.*, 1973). Ce contexte géologique conduit à une fracturation intense ayant permis le développement d'un aquifère de socle exploité à raison de 120 m<sup>3</sup>/h environ (1 million de m<sup>3</sup>/an) pour l'alimentation en haut potable de la ville balnéaire de Ploemeur (18.000 hab. et forte population estivale). La liste des points ayant été utilisés dans la détermination globale des temps de résidence des aquifères bretons est présentée dans le Tableau 19.

*Tableau 19 : Ensemble des points du site de Ploemeur utilisés pour la détermination des temps de résidence à l'échelle de la Bretagne*

point	profondeur (m)	compartiment associé	point	profondeur (m)	compartiment associé
F28	35	altéré	F22	50	profond
MF1	22	altéré	F35	26	profond
F30	50	profond	F35	110	profond
F19	50	profond	F28	60	profond
PE	-	profond	F28	70	profond
F17	50	profond	F9	50	profond
F36	50	profond	F11	90	profond
F6	50	profond	F34	70	profond
F20	50	profond			

Sur ce site, aucune zone de recharge n'a été identifiée parmi les points échantillonnés. Trois échantillons prélevés à 30m environ de profondeur peuvent être considérés comme faisant parti du réservoir altéré : MF1, F28 (35m) et F35 (26m). Leur position exacte dans le schéma général des aquifères fracturés peut être discutée : 30m est l'épaisseur maximale observée de la zone altérée capacitive. Il est donc difficile d'attribuer plus spécifiquement ces points à l'un

ou l'autre des domaines. D'après les données hydrochimiques F35 se distingue de MF1 et F28 superficiel (35m) (groupe I – chimie similaire) par une chimie plus proche des points profonds (identique d'ailleurs à l'eau échantillonnée à 110m de profondeur dans ce même puits). F35 est donc, lui, plutôt interprété comme échantillonnant la zone fracturée dès 26m au contraire des deux autres points.

## 1.2 – Betton

Tout comme sur le site de Ploemeur, l'hydrochimie du site de Betton a été suivie dans le cadre de la caractérisation des aquifères fracturés hétérogènes. Le socle de la zone est un schiste fracturé altéré sur une 20<sup>aine</sup> de mètres (Trautmann *et al.*, 2000). Les résultats de cette étude et la présentation détaillée du site pourront être trouvés Partie I -Chapitre III -1. L'alimentation en eau potable de la commune est issue du mélange des eaux peu profondes, à forte concentration en nitrates, prélevées au niveau du captage du Vau-Reuzé, et des eaux sans nitrate échantillonnées à 100m de profondeur dans le forage. Les fortes teneurs en nitrates observées dans les eaux les moins profondes laissent supposer un temps de résidence de cette eau à l'échelle de l'intensification des pratiques agricoles (50 ans). L'eau prélevée à 100m de profondeur a, elle, été datée à plus de 10 400 ans au <sup>14</sup>C et présente une salinité très élevée (TDS d'environ 1g/L) (Geoarmor, 2002). Le bassin-versant est équipé de quatre piézomètres d'observation échantillonnant la zone altérée jusque 10m de profondeur et de trois puits plus profonds (100m environ) en plus des deux puits exploités (1 dans chaque compartiment). Chaque piézomètre échantillonne donc un seul compartiment hydrogéologique (Tableau 20).

Tableau 20 : Ensemble des points du site de Betton utilisés dans cette partie. L'absence de profondeur indique un prélèvement directement au robinet de la pompe.

point	profondeur (m)	compartiment associé
Pz1	4	altéré
Pz2	10	altéré
Pz3	10	altéré
Pz4	13	altéré
captage	-	altéré
Forage	-	profond
Pz6	79	profond
Pz7	79	profond
Pz8	35	profond

### 1.3 – Kerbernez

Le site du lycée horticole de Kerbernez se situe sur la commune de Plomelin (29) sur la rive droite de l'Odette à 10km au sud de Quimper. Ce site fait parti de l'ORE AgrHyS (Temps de réponse des Agro-HydroSystèmes) piloté par Philippe Mérot (IFR Caren, UMR INRA SAS). L'objectif de cet ORE est de suivre l'évolution de la qualité chimique des bassins versants agricoles en fonction de l'évolution des pratiques anthropiques mais aussi des changements climatiques à court et long terme. Les équipes principales intervenant sur les sites de cet ORE sont l'UMR SAS (IFR Caren, INRA-ENSAR) et Géosciences Rennes (IFR Caren). Des collaborations ont été développées avec d'autres équipes de l'IFR ou extérieures.

Deux sous bassins composent le site d'étude : le sous bassin de Kerbernez et celui de Kerrien (Figure 80). 21 puits échantillonnant la partie altérée (20 m de profondeur au maximum) ont été installés sur l'ensemble des deux bassins versants formant 3 transects principaux. Ces deux sites, bien que similaires au niveau géologique et climatique, et d'une superficie proche (12 ha pour Kerbernez et 9 pour Kerrien) présentent des caractéristiques hydrogéologiques et hydrochimiques contrastées (Martin, 2003; Martin *et al.*, 2004). Ainsi le sous bassin de Kerbernez présente des cycles hydrochimiques inverses : le maximum de concentration en nitrates à l'exutoire est observé en été au contraire de ce qui est observé à l'exutoire du bassin-versant de Kerrien. Les mesures de résistivité effectuées sur le site laissent apparaître une différence de réponse entre les deux bassins, interprétée comme une proportion plus grande d'argile ou une altération plus forte pour le site de Kerbernez (Montoroi *et al.*, 2001). La nappe étudiée se situe dans l'altérite de la leucogranodiorite de Plomelin (Béchenec and Hallégouët, 1999). Les battements de la nappe peuvent atteindre une amplitude de 7m à l'amont des bassins versants. La perméabilité du milieu est plus élevée sur le bassin-versant de Kerrien où il est difficile de vider les puits lors de purge au contraire du bassin-versant de Kerbernez où toute purge met à sec le puits et nécessite deux jours pour un retour à l'équilibre du niveau piézométrique.

Le Tableau 21 présente la liste des points analysés dans le cadre de la caractérisation des temps de résidence des eaux souterraines en Bretagne.

Tableau 21 : Ensemble des points du site de Kerbernez (Bassins de Kerbernez et Kerrien)

point	profondeur (m)	compartiment associé	point	profondeur (m)	compartimen t associé
A1b	5	alteré	H10	10	alteré
B4	15	alteré	H15	15	alteré
B5a	15	alteré	H6	6	alteré
B5b	20	alteré	J10	10	alteré
B6	10	alteré	J8	8	alteré
F1c	10	alteré	L10	10	alteré
F4	15	alteré	L8	8	alteré
F5a	15	alteré	P8	8	alteré
F5b	20	alteré	Puits	?	alteré

Sur le sous bassin de Kerbernez des concentrations en CFC-12 et CFC-11 anormalement élevées sont observées alors que ce n'est pas le cas dans les eaux prélevées dans le sous bassin de Kerrien (Annexe de l'article de la Partie II - Chapitre III- 2). Sur ce site seul le CFC-113 est donc utilisé pour la datation (cas de figure c). L'origine de cette contamination ne peut être expliquée par le tubage ou le matériel d'échantillonnage car les deux sous bassins ont été équipés par la même entreprise avec la même origine pour le tubage, et échantillonnés avec le même protocole dans la même journée. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces fortes concentrations sur le sous bassin de Kerbernez :

- Il existe un peu à l'amont du sous bassin de Kerbernez une décharge municipale. De très fortes concentrations ont déjà été observées à proximité de tels sites (Höhener *et al.*, 2003). Une pollution par voie atmosphérique est écartée car elle conduirait à la contamination du sous bassin de Kerrien de manière identique. Dans l'hypothèse d'une contamination par l'eau souterraine il faut prendre en compte des écoulements régionaux car la dite décharge se situe de l'autre côté d'une légère vallée.
- Lors de la mise en place des forages, la collerette du puits B5a a cédé conduisant à la présence de ciment à l'intérieur du tubage. Cette contamination a été mise en évidence par de fortes concentrations en calcium et un pH élevé durant les deux années suivantes mais limitées à ce puits. Les ciments industriels peuvent contenir des CFC (Busenberg and Plummer, 1992). Ces composés sont beaucoup plus volatiles que le calcium ou la variation de pH et ont donc pu contaminer l'ensemble de la zone située autour du puits.

Le site de Kerbernez a servi de site test pour l'étude de la faisabilité des datations à l'aide des CFC. Des analyses ont donc été réalisées en novembre 2001 et 2002 en collaboration avec le laboratoire de chimie marine de l'IUEM de Brest (UBO). Le suivi des concentrations en CFC au cours du temps sur ce site laisse apparaître un déplacement de la pollution en CFC de l'amont vers l'aval du site. En effet, les concentrations au niveau de B5b en haut de versant diminuent entre les analyses réalisées en 2001 et celles réalisées en 2004, tandis que les concentrations à mi-versant, en B4, augmentent (Figure 79). Ce déplacement dans le bassin-versant du pic de pollution laisse supposer un caractère ponctuel de la pollution plutôt qu'une libération continue d'un excès de CFC comme ce pourrait être le cas dans une décharge. La mauvaise cimentation du puits B5a au cours de la mise en place du site (novembre 2000) est donc probablement à l'origine de cette contamination ponctuelle observée.

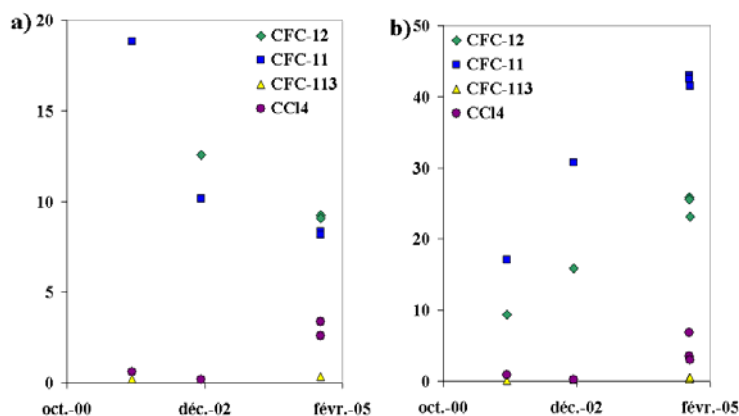


Figure 79 : Evolution des concentrations en CFC pour B5b (a) en haut de versant et B4 (b) à mi-versant au cours du temps. A noter les concentrations maximales plus faibles en haut de versant indiquant qu'au moment du prélèvement le pic de concentration avait déjà quitté la zone amont.

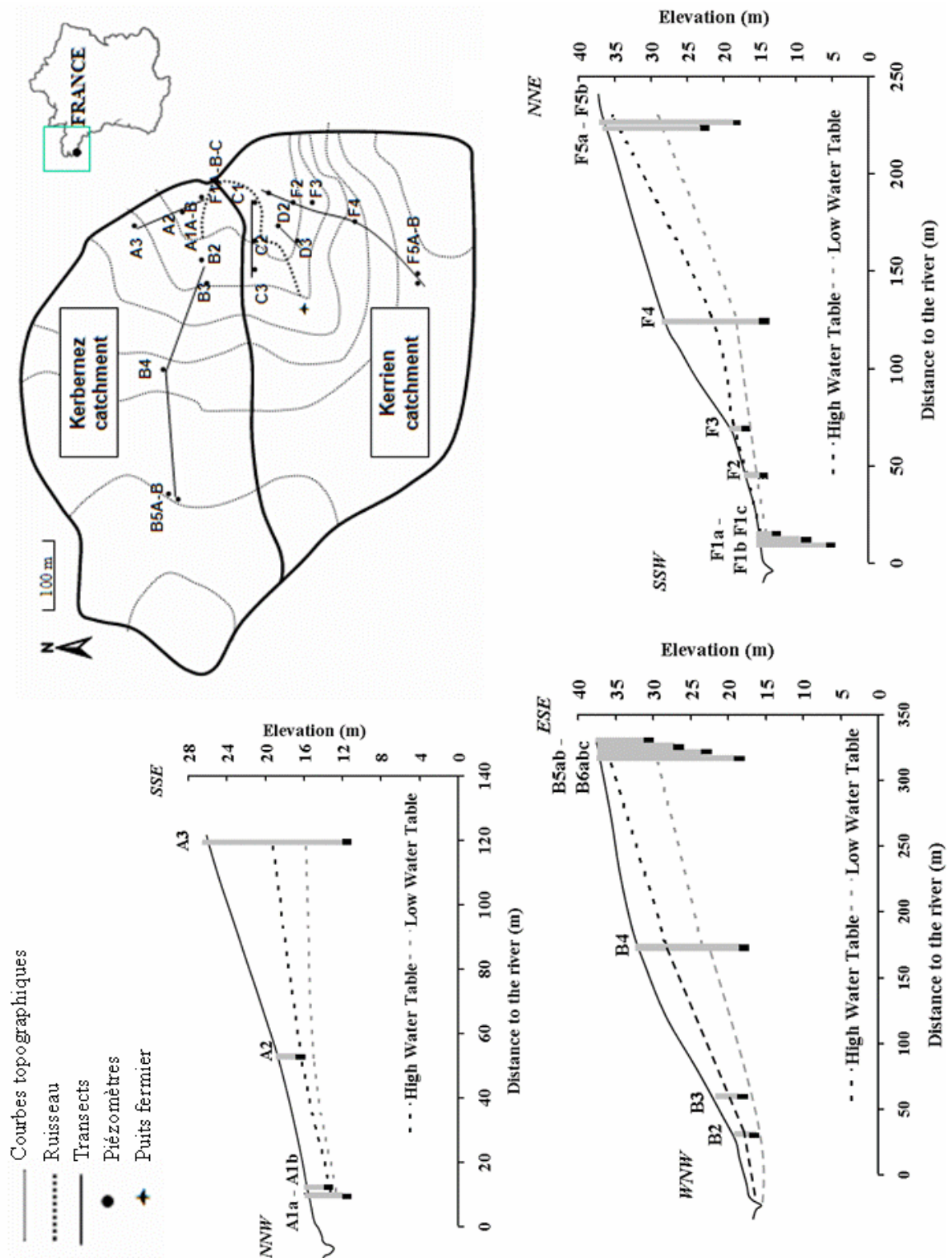


Figure 80 : Bassin-versant d'étude de Kerbernez (d'après Martin et al., 2004)

## 1.4 – Naizin

Le bassin-versant de Naizin (12 km<sup>2</sup>) est situé au centre de la Bretagne (80km de Rennes). Nous nous sommes concentrés dans le cadre de cette étude sur le sous bassin-versant de Kervidy (5km<sup>2</sup>) et ses deux transects principaux Kerroland et Guériniec (Figure 81). L'agriculture y est intensive avec une moyenne de 24 porcs par hectare alors que la moyenne bretonne est de 5,5 (contre 0,6 en France). Les cultures associées sont le maïs et le blé. Ce bassin-versant, de même que Kerbernez (Partie II -Chapitre III -1.3) est un des sites suivis dans le cadre de l'ORE AgrHyS.

Le schiste constituant le socle de la zone est très riche en pyrite (Dia *et al.*, 2000; Pauwels *et al.*, 2000) amenant la distinction de deux compartiments distincts :

- le haut de versant et les eaux peu profondes avec une eau riche en matière organique et en nitrates
- une eau profonde dénitrifiée par oxydation de la pyrite et qui remonte en bas de versant

Les échanges semblent faibles entre ces deux compartiments mais ils ne peuvent être négligés.

Un point supplémentaire plus profond situé légèrement à l'écart des transects a aussi été échantillonné. Ce puits (Pz4) mis en place par le BRGM permet un échantillonnage plus en profondeur (25m) qui n'est pas disponible dans les transects du sous bassin de Kervidy. L'ensemble des points analysés et leurs compartiments respectifs sont indiqués Tableau 22. Seul PK1 et PK2 (piézomètres où l'eau a été prélevée à faible profondeur) sont interprétés comme échantillonnant l'eau de recharge de la nappe. En effet en haut de versant (PG5, PK3) l'eau a été échantillonnée à plus de 5m ce qui peut être considéré comme déjà trop profond pour représenter une eau de recharge.

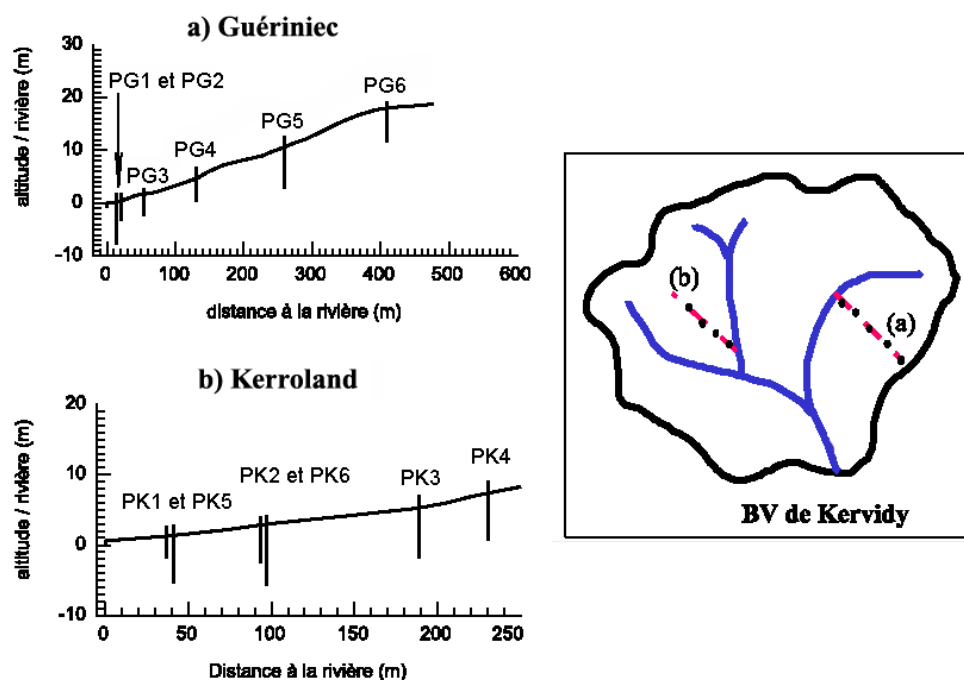


Figure 81 : Carte du bassin-versant de Kervidy (Naizin) et ses deux transects principaux. D'après Molénat, 1999.

Tableau 22 : Points analysés sur le bassin-versant de Kervidy (Naizin)

point	profondeur (m)	compartiment associé
PG1	6	profond
PG5	8	altéré
PK3	5	altéré
PK2	3	recharge
PK5	5	recharge
PK1	3	recharge
PK6	5	altéré
PZ4	25	altéré

## 1.5 – Pleine-Fougères

Le site de Pleine-Fougères est une zone riparienne localisée le long d'un ruisseau de 4<sup>ème</sup> ordre (le Petit Hermitage) à 60km au nord de Rennes (Clément *et al.*, 2003). L'ensemble du site représente une surface de 14km<sup>2</sup>. Les zones à l'amont sont principalement boisées alors que les zones à l'aval et proche de la rivière sont principalement des pâturages et des cultures. L'amont est situé sur du granite tandis que la zone riparienne est sur schiste. Le site d'étude



comporte 3 transects principaux : au centre, à l'est et à l'ouest représentant respectivement une zone de haies, de prés et de forêt. La topographie est marquée par l'existence d'une rupture de pente assez marquée surplombant une zone humide. Le ruisseau a été rectifié et passe désormais à la limite est de la zone humide. Au centre de la zone humide l'ancien lit de la rivière se comporte comme un drain pour les sols environnants (Figure 82).

Les prélèvements ont été réalisés sur 4 points de la zone centrale (haies) mais seuls 2 points ont pu être datés : il s'agit de PF6 situé au milieu de la rupture de pente et PF3 piézomètre artésien situé sous le bras mort. L'artésianisme de ce point suppose qu'il intercepte une eau profonde, ce que confirme l'analyse chimique (Clément *et al.*, 2003). C'est pourquoi ce point, malgré sa faible profondeur, a été classé comme échantillonnant le compartiment profond des aquifères de socle (Tableau 23).

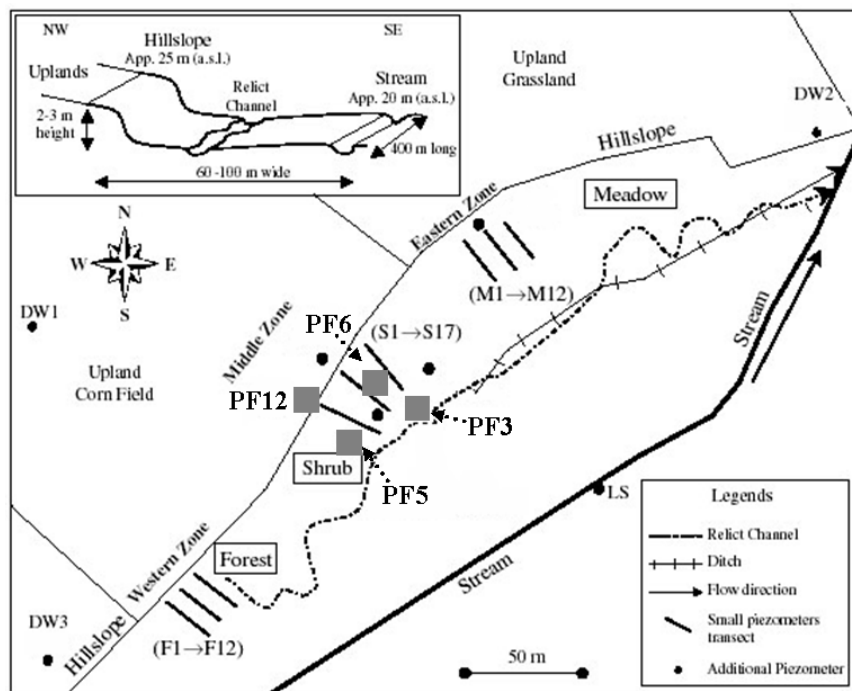


Figure 82 : Schéma du site d'étude de Pleine-Fougères d'après Clément *et al.*, 2003. Les carrés représentent les points échantillonnés.

Tableau 23 : Caractéristiques des points analysés et datés à Pleine-Fougères

point	profondeur (m)	compartiment associé
PF6	2	altéré
PF12	6	altéré
PF3	4	profond

## 1.6 – Hanvec

L'aquifère du site d'Hanvec situé dans le Finistère s'est développé sur du schiste entrecoupé de filon de dolérite (LeRoux-Roignant, 2004). Le bassin-versant de Kerliver d'une 30<sup>aine</sup> d'hectares est actuellement étudié en vue d'une potentielle exploitation pour l'alimentation en eau potable (Lith'eau, 2004). 4 puits ont été forés à 140m et 8 piézomètres d'observation (profondeur 30m) ont été installés (Figure 83). Peu d'informations hydrochimiques sont disponibles sur ce site dont le suivi débute à peine. Le site bénéficie d'une agriculture extensive et d'une forte proportion de zone boisée. 3 des puits profonds, deux piézomètres et un puits ont été datés sur ce site (Tableau 24).

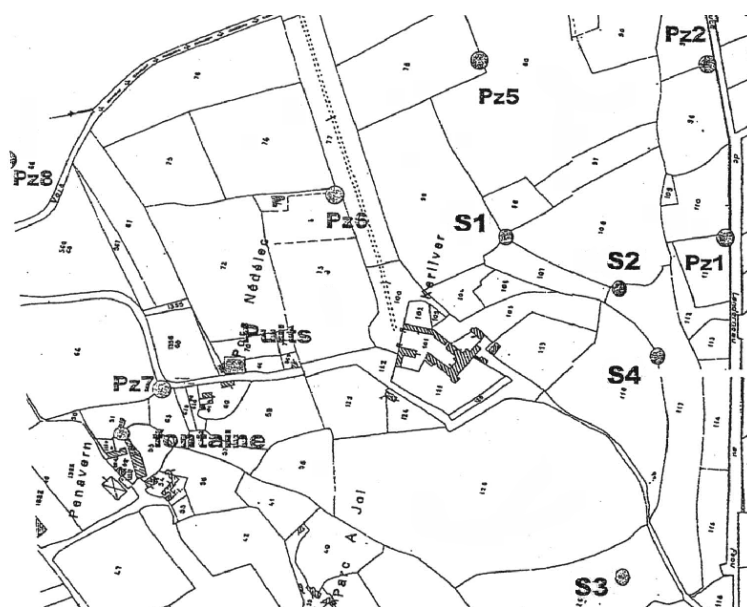


Figure 83 : Situation des puits du site de Hanvec d'après LeRoux-Roignant, 2004

Tableau 24 : Caractéristiques des points datés

point	profondeur (m)	compartiment associé
fontaine	0	recharge
S1	90	profond
S2	105	profond
PZ2	15	altéré
P1	30	profond
PZ6	15	altéré

## 1.7 – Arguenon

Ce site est situé dans les Côtes d’Armor (22) et est actuellement exploité. 14 puits ont été échantillonnés dans un environnement d’agriculture extensive, sans centre industriel à proximité. Plus d’informations sur ce site sont disponibles dans Durand, 2005. Les points analysés et leur interprétation en terme de compartiment sont donnés Tableau 25.

*Tableau 25 : Points datés sur le site de l’Arguenon*

point	profondeur (m)	compartiment associé	point	profondeur (m)	compartiment associé
A0	0	recharge	A14	9	altéré
A7	20.5	altéré	A1	70	altéré
A5	20	altéré	A15	10	altéré
A10	?	altéré	A4	12.25	altéré
A12	20	altéré	A2	17	altéré
A18	20	altéré	A9	20	altéré
A3	8	altéré	A8	20	profond
A11	25	altéré	A16	0	recharge zone
A6	21	weathered			

## 2 – Résultats : Groundwater residence time in crystalline rock aquifer controls NO<sub>3</sub> dynamics in river

Soumis à PNAS (Proceeding of National Academy of Science) en février 2006.

- 1 -

PHYSICAL SCIENCES – Environmental sciences

## **Groundwater residence time in crystalline rock aquifers controls NO<sub>3</sub> dynamics in river**

**Ayraud V., Aquilina L.\*, Labasque T., Pierson-Wickmann A.-C., Molénat J.,  
Pauwels H., Fourré E., Tarits C., Bour O., V. Durand, Le Corre P., Mérot P. et P.  
Davy**

V. Ayraud, L. Aquilina, T. Labasque, A.-C. Pierson-Wickmann, O. Bour, P. Davy : CAREN –  
Géosciences Rennes, UMR 6118 Université Rennes1-CNRS, 35042 Rennes, France. H. Pauwels : BRGM  
Water Department, Orléans cedex, France. J. Molénat, P. Mérot : CAREN –Sol Agronomie  
Spatialisation, UMR INRA-Agrocampus, Rennes, France. E. Fourré : LSCE, UMR 1572 CEA-CNRS,  
Gif sur Yvette, France. C. Tarits, P. Le Corre : IUEM, Université de Bretagne Occidentale-CNRS, Brest,  
France. V. Durand : Sisyphe, UMR université de Paris VI CNRS, Paris.

\* to whom correspondence should be addressed : luc.aquilina@univ-rennes1.fr, CAREN – Géosciences  
Rennes, UMR 6118 Université Rennes1-CNRS, 35042 Rennes, France. Tel : +332 232 367 79. Fax :  
+332 232 360 90

Number of text pages: 18

Number of figures: 5

Number of tables: 1

Character counts:

- Abstract: 1291 / total text (without abstract): 41421.8

Groundwater is a major river-water reservoir in crystalline rock areas. Knowledge of residence time in this compartment allows to understand transfer of nutrients from surface to the river. Groundwater residence time and water velocities have been determined in seven aquifers of old shield rocks. We show that groundwater ages are related to depth and that rock physical properties govern the age distribution. Close to the surface (2-30 m depth), in the more weathered parts of aquifers, groundwater residence time has been evaluated to 18 +/- 3 yrs and is associated to slow vertical velocities. Groundwater residence time estimation coupled to groundwater nitrate concentration allows to reconstruct nitrate surface loads with time. Comparison with nitrate concentration time series in rivers indicates that transfer through the weathered part of aquifer controls global river nitrate dynamic. High nitrate concentration observed during high discharge periods are related to rapid horizontal fluxes within the aquifer. These results indicate that, although an environmental management can rapidly lead to a lowering of nitrate concentration during high discharge periods, a sustainable management has to be designed at a 15-20 years timescale to limit the nitrate contamination in rivers.

For several decades, intensive agricultural activities have led to high nutrient loads in soils, run-off waters and shallow groundwaters of crystalline rock aquifers (1, 2) and to a drastic chemical evolution of toxic elements (3). The concentrations of nutrients, such as nitrates and heavy metals related to anthropogenic activity, might exceed officially established limits for potable water contaminant levels. Although the current idea is that water in rivers mainly originates from groundwater (4), this relationship is not well established in crystalline rock aquifers.

Crystalline rocks cover more than 20 per cent of the present continental surface and are located in large shield areas and in the cores of mountain ranges. Aquifers in such areas are complex: crystalline rocks have a low matrix-porosity and water mainly circulates within fractures which are heterogeneously distributed. Commonly these areas are considered to have low water capacity storage. However, anthropogenic activities has led to a high degree of pollution of surface water related to aquifers (1, 2, 5). Recent studies have demonstrated that these aquifers can represent a major water resource in such context (5-7). Consequently to alteration processes, crystalline rock aquifers are divided in two major zones below the surface corresponding to two types of hydrogeological properties (8-13). (i) The weathered part includes altered materials and rocks with a fracture density high enough to compare hydrogeological properties to porous medium. According to these characteristics, the upper part of aquifers is a capacitive layer where water can be stored. The shallow watershed, which develops inside the weathered part, is usually the exploited portion of aquifer. (ii) The deep fractured part, underneath, is situated in the fresh and fractured crystalline rocks. The heterogeneous distribution of fissures in the rock leads to a great heterogeneity of water flux pathways, chemical processes as well as groundwater residence times. This part is

- 4 -

usually considered as the transmissive layer for global water circulation (8-11). Groundwater age determination is a key parameter to understand hydrochemical functioning of aquifers, pollution transfer, mixing processes and relation between surface water and groundwater (14-16). Few investigations have been carried out in crystalline rocks with a detailed chemical and age characterisation (17-19). In such heterogeneous systems residence times are poorly constrained: groundwater residence times ranging from 0 to 140 years have been proposed (20).

Relations between aquifers and river in an intensive agricultural context, were studied in Brittany (France). Brittany is an agricultural region specialized in pig farming. Intensive agriculture creates high nitrate loads in soil which has led to an increase in nitrate concentration in river since the 70's (21, 22). Water hydrochemistry and groundwater residence time were determined in 7 aquifers located all around Brittany (Fig. 1) to understand nitrate transfer between hydrogeological compartments at a regional scale. Hydrogeology and hydrochemistry of these aquifers are known through previous studies (23-27). Two methodologies have previously been used to determine groundwater age: helium/tritium, and chlorofluorocarbons (CFC) analysis (28, 29). Groundwater ages were determined using CFC analyses in order to characterize groundwater residence time and hydrogeology of selected aquifers (Fig. 1).

#### **Surface and ground water characterisation:**

**Nitrate concentration:** As shown in Fig. 2a (22), nitrate concentrations in the main river of Brittany ("La Vilaine", watershed of about 11,190km<sup>2</sup>) show clear seasonal variations. Winter high discharge periods are associated with high nitrate

concentrations. On the contrary low nitrate concentrations are observed during summer low discharge periods. In order to compare the river dynamics to the groundwater evolution, river data are represented in Fig. 2b as annual maximum concentration, annual mean concentration and annual average of the concentration during low discharge periods. To avoid climatic effect (dry versus rainy year) on global nitrate concentration evolution, data were represented by their moving average. As shown in Fig. 2b annual maximum, annual mean and low discharge average of nitrate concentrations show different trends. However all data show an increase from 1980 (agriculture intensification) to 1993, 1996 and 2002 respectively.

Fig. 3 presents nitrate concentrations as a function of sampling depth. High concentrations observed in shallow waters (0-30 m in the weathered layer) clearly reflect intensive agricultural activities which lead to nitrate concentrations reaching 120 mg/L. Some waters are nitrate-free, however geochemical analyses have identified denitrification processes coupled to sulphide oxidation (23-27). There is no clear effect on groundwater nitrate concentration of sustainable agricultural practices which were introduced 15 years ago in the investigated area. In the deepest part of aquifers (fresh fractured rock), wells influenced by pumping (Ploemeur site) show nitrate concentrations often exceeding 20mg/L whereas in the other wells only low nitrate concentrations or nitrate-free waters are found. A previous hydrochemical survey has demonstrated the relation between relatively high nitrate concentration and pumping (30). Low nitrate concentrations observed in the other sites at depth might result either from denitrification processes, for which there is no clear geochemical evidence, or from long residence times in aquifer i.e. groundwater recharged prior to intensive agriculture development.



**Groundwater residence time:** Residence time measurements related to sampling depth are presented in Fig. 4 and Tab.1. To avoid effect of pumping, samples from influenced wells are interpreted independently. Three ranges of groundwater residence time were found depending on the sampling depth and the hydrogeological setting. (1) Waters in recharge areas (identified as topographic highs where vertical transfer of water is predominant) show residence times ranging from 0 to 4 years. Such extremely young ages have only been obtained when sampling the upper part of the aquifer, typically less than 2 or 3 m below water table. (2) In weathered part, shallow groundwater residence times range from 10 to 30 years with an average age of  $18 \pm 3$  years. This value is unexpectedly homogeneous with regards to the scale of the investigated area (27,000 km<sup>2</sup>). (3) In the deeper fractured part of aquifers groundwater has residence time longer than 25 years, with high radiogenic helium concentrations. Helium measurements indicate long water/rock interaction which is probably not at the scale of the residence time deduced from CFC analysis. This discrepancy might be explained by (1) the fact that CFC analysis allows waters to be dated whereas isotopic and helium measurement is more representative of solute residence time or (2) by mixing in the deep part of aquifer between recent circulating water and older fluids.

**Water velocities in aquifers:**

**Estimated vertical velocities:** Very young ages observed near the surface of watershed (2-3 m), indicate that transfer through soil and unsaturated zone does not exceed a few years in recharge areas. These residence times indicate transfer velocity in unsaturated

zone and variably saturated zone ranging from 1 to 15 m/yr. This transfer velocity range is representative of the high heterogeneity of soil. Previous studies have demonstrated that there is a range of velocities depending on soil pathway (31, 32).

Most part of waters sampled between 2 and 25 m depth in the weathered part of aquifers and away from recharge areas, are older than 10 years. It indicates a very slow transfer rate, from 0.1 to 1.1 m/yr, in the upper part of aquifer. These velocities correspond to the vertical transfer in aquifers and seem unrealistic when applied as horizontal transfer in the catchment. Such velocities would imply residence times higher than several hundred years for any kilometer-scale catchment. Tracer experiments in such aquifers have demonstrated higher velocities in order of m/day ((33)). This suggests a high anisotropy of the transfer with horizontal velocities higher than vertical ones. Residence time in the upper part of crystalline aquifers is unexpectedly homogeneous at the regional scale:  $18 \pm 3$  years on average for 35 wells located on 7 different sites. The residence time homogeneity indicates that physical heterogeneity of these crystalline aquifers governs water transfer properties. Homogeneous physical characteristics in the weathered part of aquifers lead to an homogeneity of transfer mechanisms independent from the detailed geology (schist or granite). A limited and homogeneous annual water vertical transfer and a slow mixing of recharged water in the weathered compartment can explain the relatively high residence time observed. This process leads to a smoothing of the chemical variation of surface processes, such as fertiliser addition.

In the deeper part of the aquifers, higher residence times (more than 30 years) indicate that the lack of nitrate is related to non-contaminated waters (intensive agriculture was developed during the 70's in the area) rather than to biogeochemical processes. Vertical transfer velocities of groundwater in the deeper fractured rocks are higher (between 1 to

3 m/yr) than in the upper part of the aquifer. Difference of transfer velocities observed within this study between the upper and the lower part of the aquifer agree with the hydrogeological characteristics of these two parts: capacitive (low transfer rate) in the weathered compartment and transmissive for the fractured part. It confirms that the physical characteristics of rocks are a first-order parameter in the control of groundwater residence times.

**Pumping influence:** One of the studied sites is exploited for tap water for 15 years with high-rate pumping (1Mm<sup>3</sup>/yr). In the pumped area water residence times related to depth show a drastic shift as compared to other sites (Fig. 4). Transfer velocities ranges from 6 to 12 m/yr. Previous studies have investigating the pumping influence on hydrogeology ((34, 35)) and biogeochemical processes. A biological denitrification process enhanced in the vicinity of the pumping well since exploitation started has been demonstrated (27). According to our results, pumping clearly reduces the residence time of the groundwater which circulates in the fractured part and contributes to the exploitation well. However, even in this case with high production rates, the residence time remains high even 15 years after pumping initiation. It indicates that pumping does not simply lead to the rapid introduction of recent surface waters at depth, but rather to an enhanced transfer from the fractured part of the aquifer.

#### **Groundwater and surface water relations:**

**Nitrate supply evolution with time:** As shown in fig. 5, nitrate concentrations in the weathered compartment are clearly related to shallow groundwater residence time. This

relation allows to reconstruct nitrate supply history in Brittany. The concentration increase associated with decreasing residence-time is the signature of more intensive agricultural activities during the 70's and 80's (16, 36, 37). Homogeneity of nitrate concentrations and its similar evolution with groundwater age, in various geological contexts of western France, indicate that vertical transfer is controlled by aquifer physical characteristics. This result confirms the conclusion deduced from the homogeneity of residence times in the previous section. Physical heterogeneity distribution with depth (such as compartments) is thus a first order parameter in hydrogeochemical functioning of heterogeneous crystalline aquifers.

**Comparison of nitrate supply and river nitrate concentration evolution:** Annual mean, annual maximum (in winter during high discharge) and low discharge (May to September) mean nitrate concentrations in the main river of Brittany (La Vilaine) are reported in fig. 5 and are compared to the nitrate supply history determined from groundwater residence time. Potential effect of agricultural practices on nitrate concentrations in rivers, will strongly depend on the respective contributions of surface (overflow and subsurface transfer), weathered or deep transfers in the aquifer. Previous studies have shown a predominant contribution of the weathered layer to rivers (23-25, 38) indicating that most part of water circulates in the weathered part of aquifer before reaching the river. This model implies a time-shift between nitrate concentration dynamics observed in rivers and evolution of surface nitrate supply (reconstructed from evolution of groundwater nitrate concentrations). This shift must correspond to the residence time in the weathered layer: 15-20 years as estimated from our results. As shown in fig. 5, mean annual concentration and mean concentration during the low-discharge period, increase continuously until 1996 and 2000 respectively. The shift

- 10 -

between the drastic increase in nitrate surface supplies and the maximum of the annual mean and mean low discharge nitrate concentration in rivers is close to 8 years and 15 years respectively. This temporal shift between surface loads and consequence in river indicates that the weathered part of the aquifer has a major influence on the water origin and the nitrate dynamics in the river.

The annual maximum nitrate concentrations curve presents the highest values during the early 90's. The delay between groundwater nitrate concentrations increase and the river nitrate concentrations increase is about 4-6 years. This result suggests rapid horizontal transfer in the upper part of aquifers. If runoff is the process involved in the horizontal transfer, delay between groundwater and river nitrate concentration increase should be inexistent or even negative. Taking into account the time for water transfer through the vadose zone, an increase of river nitrate concentrations due to runoff should precede increase of groundwater nitrate concentrations. The observed delay of about 4-6 years indicates that runoff s.s. has almost no influence in crystalline catchments and that the river is almost exclusively supplied by groundwater in the watershed during high discharge periods.

These results indicate that the global nitrate dynamics in the river is controlled by the weathered part of the aquifer contribution but also by subsurface horizontal transfers. Modification of agricultural practices will lead to (1) a rapid modification (4-6 years) of maximum concentration in the river due to rapid horizontal transfer and (2) a long-term (15-20 years) nitrate dynamics related to the mean residence time of the water in the major water river reservoir (weathered part of the aquifer). Remediation of contaminated waters through agricultural practices management and land use planning has to be designed at a time scale of at least a decade.

### **Conclusion:**

In crystalline rocks aquifer water transfers are controlled by the rock physical heterogeneity. As a consequence residence times are homogeneous at the regional scale. In the weathered part of aquifer whatever the geology, groundwater “age” is  $18 \pm 3$  years old. Vertical velocities deduced from groundwater residence times are extremely slow (in order of m/yr). Consequently we expect more rapid horizontal transfers to match field hydrogeology. Pumping in these aquifers induces acceleration of vertical fluxes. However when the deep part only is solicited the circulation in the weathered compartment does not seem to be modified. The residence times allow to reconstruct the nitrate surface load evolution. Intensive agriculture which began during the 70's has induced a sharp increase of nitrate concentration in aquifers during the early 80's. Comparison with the nitrate concentration evolution in the area main river gives some constraints to the relation between groundwater and surface water. From these relations, we can deduce the potential evolution of nitrate concentration in rivers following potential evolution of agricultural practices. Dynamics of nitrate concentration with time will be clearly correlated (1) to nitrate supply on surface which will be rapidly reflected by annual maximum concentration during high discharge and (2) to groundwater residence time in the weathered compartment which governs the concentration during low discharge periods. Residence time determined within this study in crystalline rock aquifers imply that the reactivity of catchments to global changes either agricultural or climatic is in the order of one to several decades.

### Methods :

A two-holed automatic sampler was used to collect samples at the precise level of major water producing fractures found through geochemical logging. Samples for CFC analysis were then transferred to glass ampoules without any atmospheric contamination. Gas extraction was achieved using a purge and trap system. Cryogenically concentrated gas samples were injected in a gas chromatograph equipped with an ECD detector (39). The recharge dates were obtained by comparing calculated equivalent atmospheric concentrations (as a function of water gas concentration and recharge temperature (40, 41)) with atmospheric curves (42). Recharge temperature estimation was based on site monitoring. CFC-11, CFC-12 and CFC-113 analyses provide an inter-comparison of 3 independent groundwater age tracers. Independence of the three gases concerning contamination or degradation processes allows dating of 95% of the sampled wells with 60% of samples where two CFC agree within 2 years. Due to the actual stagnation of CFC atmospheric concentrations (43), some uncertainties remain in age determination for the past 10 years. However, analyses of  $\text{CCl}_4$  and  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  which are highly degradable, allow recent waters to be identified. The coupling of these five halocarbons analyses gives a mean residence time precision of  $\pm 2$  years.

Fifteen points have also been analyzed for tritium/helium age determination. Water was stored in glass flasks for tritium and copper tubes for helium analysis. Tritium concentration was measured by the  $^3\text{He}$  ingrowth method. Deconvolution of tritiumgenic helium from other sources, mainly terrigenic and atmospheric, was

required for groundwater age determination. CFC /  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  inter-comparison shows a good agreement.

**Acknowledgments :**

Thanks to all municipalities for the sites access. Thanks to Odile Hénin, Patrice Petitjean, Martine Bouhnik-Le Coz, Jean-Claude Foucher, David Widory, Mikael Faucheux, Boris Cocquempot and Sandra Forner for field work and analyses. Thanks to Anne-Marie Aquilina, Yves Quété, Gérard Gruau and Jean-Pierre Réhault for sharing their knowledge about investigated sites. Raul Martinez is thanked for English editing. Financial and field support have been provided by the region Bretagne regional Council (PRIR DATEAU), National Education Ministry and CNRS (Environmental Research Observatories H+ and AgrHys) and BRGM (funding of V. Ayraud thesis).



1. Oenema, O., Van Liere, L. & Schoumans, O. (2004) *Journal of Hydrology* **304**, 289.
2. Tilman, D., Cassman, K. G., Matson, P. A., Naylor, R. & Polasky, S. (2002) *Nature* **418**, 671.
3. Clarke, T. (2001) *Nature* **413**, 336.
4. Sklash, M. G. & Farvolden, R. N. (1979) *Journal of Hydrology* **43**, 45.
5. Krasny, J. & Hrkál, Z. (2003) in *International conference on groundwater in fractured rocks - Proceedings*, eds. Krasny, J., Hrkál, Z. & Bruthans, J. (Unesco, Prague, Czech Republic- 15-19.9.2003), Vol. IHP-VI, series on groundwater n°7, pp. V.
6. Saiki, R. K., Gelfand, D. H., Stoffel, S., Scharf, S. J., Higuchi, R., Horn, G. T., Mullis, K. B. & Erlich, H. A. (1988) *Science* **239**, 487-491.
7. Struckmeier, W. F., Gilbrich, W. H., Richts, A. & Zaepe, M. (2004) (Whymap - Unesco, CGMW and BGR.
8. Aquilina, L., de Dreuz, J. R., Bour, O. & Davy, P. (2004) *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 2405.
9. Berkowitz, B. (2002) *Advances in Water Resources* **25**, 861.
10. Bonnet, E., Bour, O., Odling, N. E., Davy, P., Main, I., Cowie, P. & Berkowitz, B. (2001) *Reviews of Geophysics* **39**, 347.
11. Mazurek, M., Russel Alexander, W. & MacKenzie, A. B. (1996) *Journal of Contaminant Hydrology* **21**, 71.
12. Wyns, R., Baltassat, J.-M., Lachassagne, P., Legchenko, A., Vairon, J. & Mathieu, F. (2004) *Bull. Soc. géol. Fr* **175**, 21.
13. Taylor, R. & Howard, K. (2000) *Hydrogeology Journal* **8**, 279.

14. Cook, P. G., Love, A. J., Robinson, N. I. & Simmons, C. T. (2005) *Journal of Hydrology* **308**, 284.
15. McGuire, K. J., McDonnell, J. J., Weiler, M., Kendall, C., McGlynn, B. L., Welker, J. M. & Seibert, J. (2005) *Water Resources Research* **41**, W05002, doi: 10.1029/2004WR003657.
16. Modica, E., Buxton, H. T. & Plummer, L. N. (1998) *Water Resources Research* **34**, 2797.
17. Bockgard, N., Rodhe, A. & Olsson, K. A. (2004) *Hydrogeology Journal* **12**, 171.
18. Cook, P. G. & Simmons, C. T. (2000) in *Dynamics of fluids in fractured rocks*, eds. Faybishenko, B., Witherspoon, P. A. & Benson, S. M., Vol. 122, pp. 337.
19. Plummer, L. N., Busenberg, E., Böhlke, J. K., Nelms, D. L., Michel, R. L. & Schlosser, P. (2001) *Chemical Geology* **179**, 93.
20. Mazurek, M., Russel Alexander, W. & MacKenzie, A. B. (1996) *Journal of Contaminant Hydrology* **21**, 71-84.
21. Laperrousaz, P., Vos, V. V. d. & Guerny, S. d. (1997) *L'évènement du jeudi* **2580**, 18-20.
22. Diren (2001) (Bretagne environnement).
23. Martin, C., Aquilina, L., Gascuel Odoux, C., Molénat, J., Fauchaux, M. & Ruiz, L. (2004) *Hydrological Processes* **18**, 1237.
24. Pauwels, H., Foucher, J. C. & Kloppmann, W. (2000) *Chemical Geology* **168**, 307.
25. Clément, J.-C., Aquilina, L., Bour, O., Plaine, K., Burt, T. P. & Pinay, G. (2003) *Hydrological Processes* **17**, 1177.

26. Dia, A., Gruau, G., Olivie-Lauquet, G., Riou, C., Molénat, J. & Curmi, P. (2000) *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 4131.
27. Tarits, C., Aquilina, L., Ayraud, V., Pauwels, H., Davy, P., Touchard, F. & Bour, O. (2005) *Applied geochemistry* **in press**.
28. Schlosser, P., Stute, M., Sonntag, C. & Munnich, K. O. (1989) *Earth and Planetary Science Letters* **94**, 245.
29. Busenberg, E. & Plummer, L. N. (1992) *Water Resources Research* **28**, 2257.
30. Tarits, C., Aquilina, L., Ayraud, V., Pauwels, H., Davy, P., Touchard, F. & Bour, O. (2006) *Applied geochemistry* **21**, 29.
31. Beven, K. J. & Germann, P. (1982) *Water Resour. Research* **18**, 1311-1325.
32. Ghodrati, M. & Jury, W. A. (1992) *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **54**, 1558-1563.
33. Novakowski, K., Bickerton, G., Lapcevic, P., Voralek, J. & Ross, N. (2006) *Journal of Contaminant Hydrology* **82**, 44-60.
34. Le Borgne, T., Bour, O., de Dreuz, J. R., Davy, P. & Touchard, F. (2004) *Water Resources Research* **40**, W03512, doi : 10.1029/2003WR002436.
35. Touchard, F. (1999) in *Sciences de la Terre* (université de Rennes I, Rennes), pp. 271.
36. Dunkle, S. A., Plummer, L. N., Busenberg, E., Phillips, P. J., Denver, J. M., Hamilton, P. A., Michel, R. L. & Coplen, T. B. (1993) *Water Resources Research* **29**, 3837.
37. Böhlke, J. K. & Denver, J. M. (1995) *Water Resources Research* **31**, 2319.
38. Molénat, J., Durand, P., Gascuel Odoux, C., Davy, P. & Gruau, G. (2002) *Water Air and Soil Pollution* **133**, 161.

39. Pruvost, J., Connan, O., Marty, Y. & Le Corre, P. (1999) *The analyst* **124**, 1389-1394.
40. Bu, X. & Warner, M. J. (1995) *Deep-Sea Research Part I* **42**, 1151-1161.
41. Warner, M. J. & Weiss, R. F. (1985) *Deep-Sea Research* **32**, 1485-1497.
42. Walker, S. J., Weiss, R. F. & Salameh, P. K. (2000) *Journal of Geophysical Research* **105**, 14285-14296.
43. Walker, S. J., Weiss, R. F. & Salameh, P. K. (2000) *Journal of Geophysical Research* **105**, 14285.

Fig.1: Location of investigated sites

Fig. 2: a) Evolution of nitrate concentration in Vilaine River from 1975 to 2003. b) evolution (moving average) of annual maximum concentration, annual mean and average concentration during low discharge periods.

Fig3 : Nitrate concentration versus depth.

Fig. 4: Groundwater age versus depth. The grey area delimits all the potential ages vs depth. The slope of the upper and lower limit indicates the minimum and maximum transfer velocity. The two waters indicated with high error-bars are waters sampled in artesian wells indicating, even if they were sampled at shallow depth, that the water originates from deeper. An depth of 70 m has been attributed to these two points.

Fig. 5: Nitrate concentration versus groundwater age in the weathered compartment and mean annual, low discharge mean annual and maximum nitrate concentration in river (moving averages). Note that the scale is different for groundwater and Vilaine nitrate concentration.

Table 1: chemical, sampling depth and results from CFC analysis.

Fig.1: Location of investigated sites



- 20 -

Fig. 2: a) Evolution of nitrate concentration in Vilaine River from 1975 to 2003. b) evolution (moving average) of annual maximum concentration, annual mean and average concentration during low discharge periods.

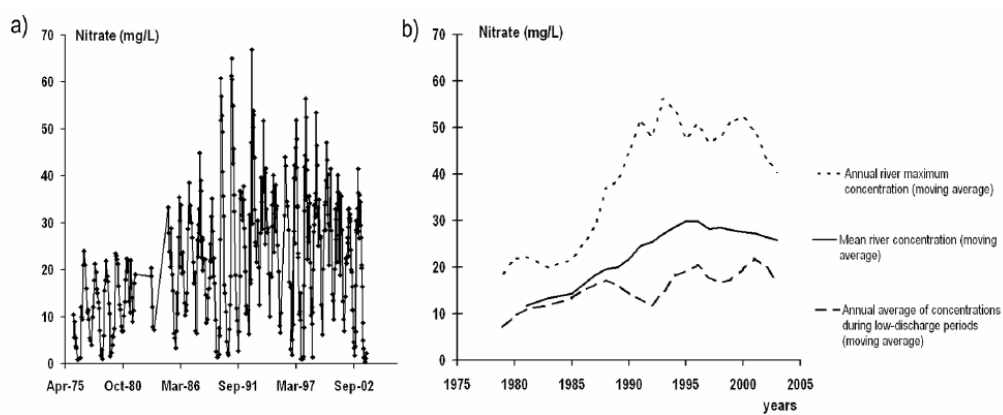
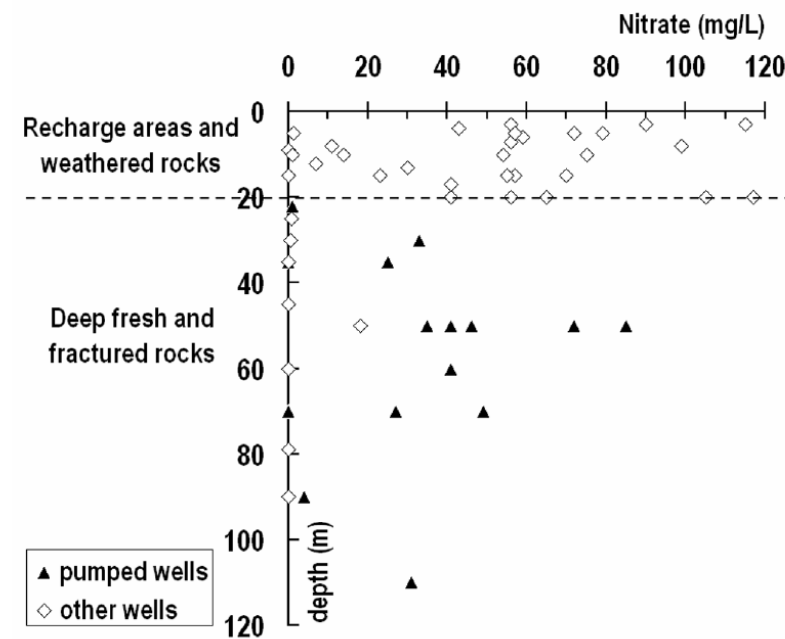


Fig 3 : Nitrate concentration versus depth.





- 22 -

Fig. 4: Groundwater age versus depth. The grey area delimits all the potential ages vs depth. The slope of the upper and lower limit indicates the minimum and maximum transfer velocity. The waters indicated with high error-bars are waters sampled in artesian wells indicating, even if they were sampled at shallow depth, that the water originates from deeper. An depth of 70 m has been attributed to these two points.

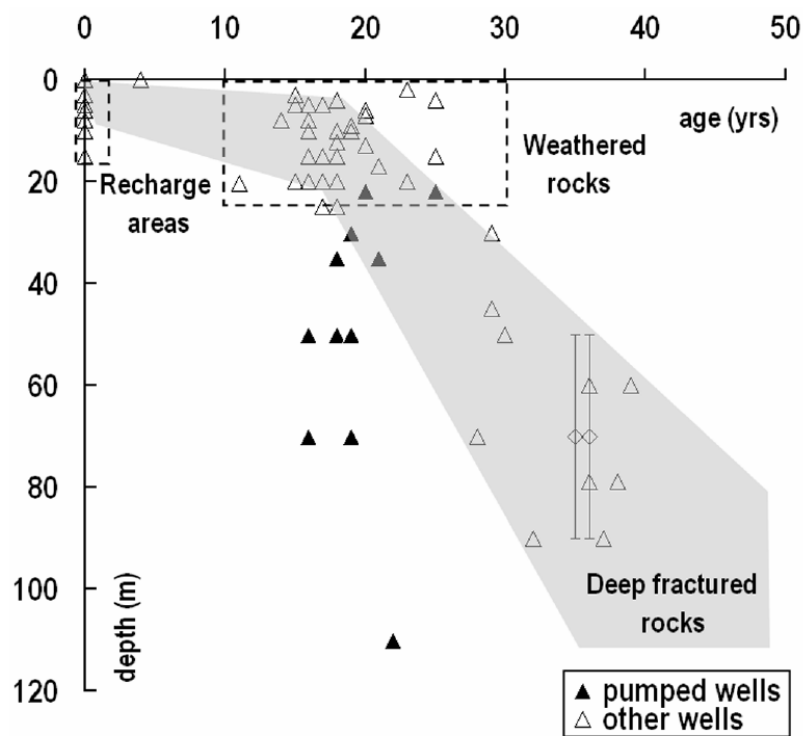
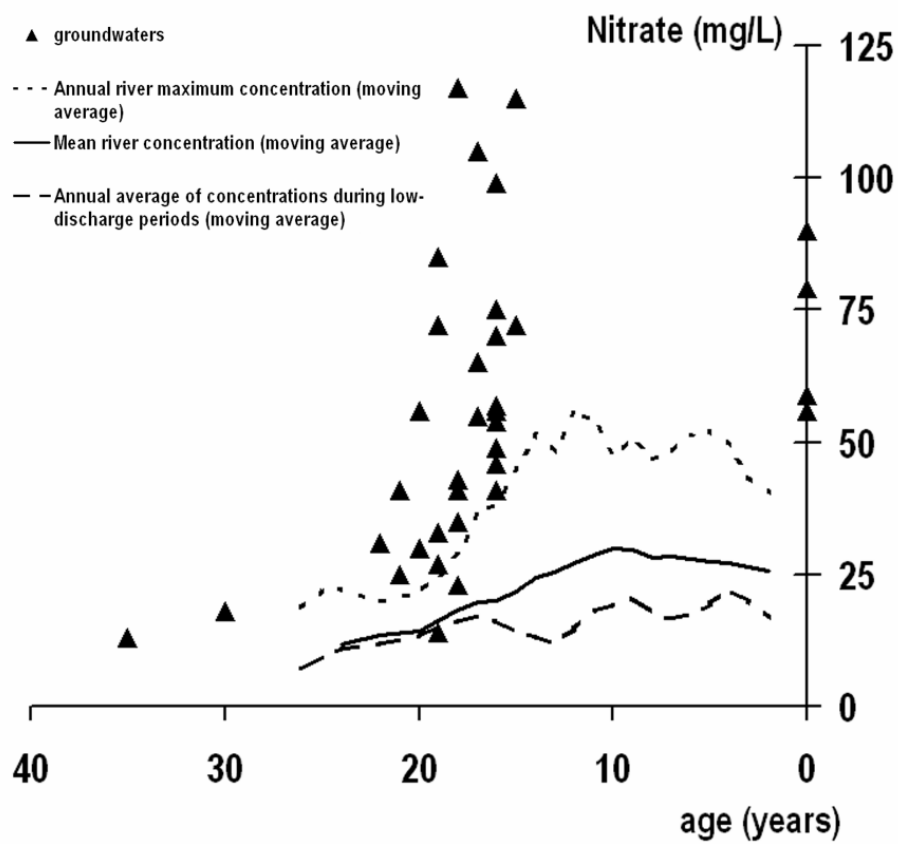


Fig. 5: Nitrate concentration versus groundwater age in the weathered compartment and mean annual, low discharge mean annual and maximum nitrate concentration in river (moving averages).



- 24 -

Table 1: chemical, sampling depth and results from CFC analysis.

site	well	compartment	depth m	NO3 mg/L	CFC-12 pptv	date	CFC-11 pptv	date	CFC-113 pptv	date	CCl4 pptv	determined age
Ploemeur	F17	fractured	30	33	1464	ssat	608	ssat	47.5	1986	139.7	19
	F19	fractured	50	35	1494	ssat	701	ssat	55.3	1987	6.4	18
	F20	fractured	50	85	539	1997	223	1986	61.1	1986	6.1	19
	F28 - 35	fractured	35	25	891	ssat	188	1983	56.0	1986	7.0	21
	F28 - 70	fractured	70	27	3077	ssat	1134	ssat	52.0	1986	4.7	19
	F30	fractured	50	41	597	ssat	263	1990/actual	66.0	1989	26.6	16
	F34 - 70	fractured	70	49	477	1989	420	ssat	69.5	1989	41.0	16
	F35	fractured	110	31	5580	ssat	1789	ssat	46.0	1983	90.2	22
	F36	weathered	35	0	594	actual	76	1972	49.5	1987	46.0	18
	F6	fractured	50	72	5307	ssat	1362	ssat	52.0	1986	7.8	19
	F9	fractured	50	46	569	actual	261	1990/actual	66.0	1989	7.6	16
	MF1	weathered	22	1	632	ssat	25	1965	42.1	1985	49.0	20
	MF2	weathered	22	1	339	1981	9	1960	17.7	1979	16.4	25
	PE	fractured	90	4	541	1998	64	1970	24.0	1981	113.1	
	F11	fractured	90	0	378	1984	4	1955	3.0	1968	3.0	37
	F21	fractured	60	1	108	1969	2	1952	1.3	1969	4.8	36
F22	fractured	50	18	334	1981	155	1978	6.0	1972	184.5	30	
F26	fractured	60	0	57	1963	2	1952	4.7	1970	1.9	39	
Arguenon	A1	fractured	70	0	348	1980	59	1970	8.2	1974	18.0	28
	A0	recharge zone	0.1	0	669	ssat	259	actual	80.9	1997/2005	183.4	0
	A14	weathered	9	0	432	1987	62	1970	41.5	1985	65.8	19
	A10	weathered	20		505	1991	461	ssat	67.2	1989	17.3	15
	A11	weathered	25		469	1989	233	1987	63.2	1988	15.9	17
	A12	weathered	20	41	599	ssat	163	1978	57.2	1987	18.7	18
	A15	weathered	10	1	984	ssat	242	1988/ actual	77.9	1991/actual	99.0	0
	A16	recharge zone	0		769	ssat	401	ssat	111.8	ssat	240.6	0
	A18	weathered	20		659	ssat	249	1988	77.3	1990	40.6	16
	A2	weathered	17	41	757	ssat	203	1984	183.0	ssat	13.4	21
	A3	weathered	8	11	802	ssat	267	1991	80.5	1991	43.8	14
	A4	weathered	12.25	7	595	ssat	173	1980	54.9	1987	13.2	18
	A5	weathered	20		452	1988	179	1981	30.0	1983	7.7	23
	A6	weathered	21		899	ssat	199	1985	14.0	1970	25.8	
	A7	weathered	20.5		538	1996	205	1984	62.2	1989	21.7	11
	A8	fractured	artesian	13	203	1974	33	1966	213.5	ssat		35
A9	weathered	20	117	491	1989	223	1986	64.9	1989	29.5	18	
Bettou	caplage	weathered	7	56	522	1993	206	1984	52.7	1987	15.7	20
	Forage	fractured	45	0	254	1977	25	1964	11.5	1976	37.4	29
	PZ1	weathered	4	43	472	1989	168	1980	42.0	1985	13.2	18
	PZ2	weathered	10	14	453	1987	111	1975	42.5	1985	13.1	19
	PZ3	weathered	10	54	554	actual	154	1978	69.0	1989	8.2	16
	PZ4	weathered	13	30	718	ssat	133	1976	41.8	1985	5.1	20
	Pz6	fractured	79	0	109	1969	4	1956	3.1	1969	4.9	36
	pZ7	fractured	79	1	69	1965	2	1953	3.3	1969	2.2	38
pZ8	fractured	35	1	31	1960	3	1954	9.1	1974	6.1		
Naizin	PG1	fractured	artesian	0.1	86	1967	3	1955	4.0	1970	7.7	36
	PG5	weathered	8	99	699	ssat	339	ssat	69.1	1989	23.9	16
	PK1	recharge zone	3	90	744	ssat	281	ssat			47.9	0
	PK2	recharge zone	3	56	1013	ssat	214	1985	104.0	ssat	9.9	0
	PK3	weathered	3	115	739	ssat	290	ssat	75.3	1990	12.9	15
	PK5	recharge zone	5	79	898	ssat	320	ssat	88.3	actual	11.0	0
	PK6	weathered	5	1.2	452	1988	120	1975	67.7	1988	74.0	17
PZ4	weathered	25	0.7	579	actual	218	1985	73.1	1990	213.7	18	
Pleine Fougères	PF03	weathered	4	1	355	1983	13	1961	10.9	1976	174.8	25
	PF05	weathered	2		131	1970	322	ssat	66.4	1989	137.9	
	PF06	weathered	2	0.4	354	1983	55	1970	28.4	1982	153.8	23
	PF12	weathered	6	2	332	1982	347	ssat	65.4	1989	2.8	20
Kerbenes	A1b	weathered	5	72	1582	ssat	754	ssat	71.3	1990	32.9	15
	B4	weathered	20	105	4395	ssat	2287	ssat	56.6	1988	14.4	17
	B5a	weathered	20	65	1421	ssat	327	ssat	62.2	1988	86.0	17
	B5b	weathered	15	70	1673	ssat	714	ssat	67.3	1989	40.4	16
	B6	weathered	10	75	1234	ssat	284	ssat	66.0	1989	85.1	16
	F1c	weathered	15	0	313	1980	4	1956	6.6	1973	13.2	25
	F4	weathered	15	57	601	ssat	239	1987	74.7	1990	52.2	16
	F5a	weathered	20	56	611	ssat	242	1987	72.1	1990	17.5	16
	F5b	weathered	15	55	569	actual	235	1987	69.8	1990	22.5	17
	H10	recharge zone	10		625	ssat	250	actual	95.7	ssat	90.8	0
	H15	recharge zone	15		1091	ssat	280	ssat	86.6	actual	125.3	0
	H6	recharge zone	6	59	612	ssat	218	1985	88.4	actual	171.6	0
	J10	recharge zone	10		586	actual	255	actual	83.1	actual	13.0	0
	J8	recharge zone	8		598	actual	239	1987	81.9	actual	85.4	0
	L10	recharge zone	10		696	ssat	236	1987	82.7	actual	9.1	0
	L8	recharge zone	8		542	actual	237	1987	82.6	actual	18.6	0
P8	weathered	8		1885	ssat	359	ssat	77.8	1991/actual	26.2	16	
Puits	weathered	5	57	574	ssat	235	1987	70.7	1990	14.6	16	
Hanvec	Fontaine	recharge zone	0		880	ssat	695	ssat	81.2	2001	86.3	4
	P1	fractured	30	0.4	232	1976	7	1958	11.4	1976	17.2	29
	PZ2	weathered	10		449	1988	82	1972	42.4	1985	17.1	18
	PZ6	fractured	15	23	450	1988	85	1972	47.0	1986	20.8	18
	S1	fractured	90		180	1973	4	1955	8.9	1973	366.0	32
	S2	fractured	90		169	1973	4	1955	5.5	1972	31.3	32
Surface	lake	recharge zone			594	actual	286	actual	84.0	actual	159.0	0
	rainwater	recharge zone			524	actual	277	actual	80.0	actual	160.0	0
	seawater	recharge zone			603	actual	301	actual	86.0	actual	156.0	0

# Conclusion

## 1 – Résultats principaux

---

Le dosage des CFC en vue de la datation des eaux a été adapté avec succès au contexte des aquifères fracturés hétérogènes bretons : sur 250 analyses réalisées, 60 à 70% des points échantillonnés ont pu être datés (Partie II -Chapitre II -3) et l'intercomparaison avec la datation tritium/hélium donne des résultats satisfaisants (Partie II -Chapitre I -3).

L'enjeu principal, en dehors évidemment de la détermination des âges des eaux souterraines et leur interprétation, était de mettre en place un système de prélèvement adapté aux milieux fracturés hétérogènes et à la sensibilité des analyses de CFC à toute contamination atmosphérique. Un protocole d'échantillonnage précis a donc été mis en place et validé : les eaux sont prélevées avec, suivant le site et l'objectif, un échantillonneur manuel ou une pompe (Partie II -Chapitre II -1.2), sont stockées dans des ampoules en verre à l'air ambiant (Partie II -Chapitre II -1.3) et analysées dans les 48h.

Les temps de résidence dans les aquifères fracturés hétérogènes de la région bretonne présentent une grande homogénéité avec la mise en évidence de 3 gammes d'âge liées à chaque compartiment hydrogéologique (figure 2 de l'article Partie II -Chapitre III -2):

- des âges récents (1 an) dans les zones de recharge des bassins versants : eaux de surface ou peu profondes en haut de versant
- des âges compris entre 12 et 30 ans dans la nappe d'altérite avec une moyenne de  $18 \pm 2$  ans. Dans cette zone, les concentrations en nitrates sont fortement corrélées aux âges des eaux souterraines (figure 4 de l'article Partie II -Chapitre III -2). Les vitesses de transfert déduites de ces âges sont extrêmement faibles de 0,1 à 1,1 m/an.
- des temps de résidence supérieurs à 50 ans dans la zone profonde de l'aquifère (profondeur supérieure à 50 m) indiquant des vitesses de transfert vertical de l'ordre de 0,5 à 2 m/an.

Ces vitesses de transfert plutôt faibles semblent indiquer une forte anisotropie du milieu avec des vitesses de transfert horizontales beaucoup plus importantes.

La mise en place d'une exploitation sur le site accélère les flux et entraîne une augmentation des vitesses du transfert vertical. Cette accélération des transferts conduit à une homogénéisation des âges en fonction de la profondeur. Sur le site de Ploemeur, le temps de résidence dans la zone altérée, aussi bien que dans la zone fracturée, est en moyenne de 18 ans quelle que soit la profondeur. D'après les données recueillies, l'eau met environ 12 ans pour atteindre la base de la zone altérée et, arriver dans la zone fortement influencée par le pompage. Elle circule ensuite très rapidement dans la zone fracturée avec des vitesses verticales apparentes pouvant atteindre 6 à 12 m/an (contre 1,5 à 2 m/an dans les zones sans forçage anthropique de type pompage).

Sur le site de Kerbernez, la contamination, accidentelle, en CFC d'un des sous bassins, a permis de suivre la circulation des eaux dans la nappe d'altérite (Partie II -Chapitre III -1.3). Cette expérience de traçage « naturel » a été découverte trop tardivement pour réaliser un suivi précis de l'évolution des concentrations en CFC et d'en déterminer des caractéristiques hydrogéologiques du site (vitesses de transfert horizontales précises par exemple). De telles expériences de traçage pourront être réalisées dans le cadre de la caractérisation hydrogéologique de sites étant donné (1) que les CFC sont des composés inertes chimiquement et peu nocifs pour l'écosystème (excepté pour la couche d'ozone mais les concentrations nécessaires seraient faibles) (Partie II -Chapitre I -1.1), et (2) que les systèmes de prélèvement et d'analyse sont maintenant maîtrisés dans les aquifères fracturés hétérogènes (Partie II -Chapitre II).

Seul le temps de résidence de l'eau peut être obtenu à travers l'analyse et l'interprétation des concentrations en CFC. Cependant des solutés tels que les nitrates mais surtout les pesticides, peuvent être retardés dans le milieu par des processus d'adsorption/désorption. Le temps de résidence de ces molécules dans le milieu souterrain peut être beaucoup plus long que celui de l'eau. Cette observation implique une gestion des aquifères de la zone altérée, et des rivières qui y sont connectées, à l'échelle du temps de résidence de l'eau dans le milieu altéré ( $18 \pm 2$  ans). Les résultats d'une action menée à la surface d'un bassin-versant peuvent mettre 18 à 20 ans pour devenir significatifs en terme de reconquête du milieu, soit bien au-delà de la date de 2015 évoquée dans la directive-cadre EAU.

## 2 – Perspectives<sup>12</sup>

---

Les nappes contenues dans les altérites, de par leur proximité de la surface et les conditions oxydantes qui s'y développent (empêchant toute dénitrification), peuvent conserver l'histoire des pratiques agricoles de la zone. Cette histoire peut être reconstituée à l'aide des concentrations en nitrates et de l'âge des eaux souterraines en supposant que depuis leur date de recharge les concentrations en nitrates n'ont pas varié significativement et qu'elles sont représentatives de l'intensité de l'épandage de surface (Dunkle *et al.*, 1993; Böhlke and Denver, 1995; Modica *et al.*, 1998; Katz *et al.*, 2001; Zoellmann *et al.*, 2001). Devant la pollution croissante des eaux de surface bretonnes, un réseau de surveillance de la qualité chimique des eaux de rivière s'est mis en place sous la direction de la DIREN. Ces données étaient, jusqu'à présent, les seules permettant de reconstituer l'historique de l'intensification des pratiques agricoles de la Bretagne.

De façon à mieux contraindre l'échelle temporelle nécessaire à une gestion optimale des milieux, les deux indicateurs de l'historique de la zone (concentrations dans l'eau souterraine et concentration dans la rivière) ont été comparés. Dans le modèle classique, la nappe d'altérite est considérée comme le réservoir principal permettant le soutien du débit de base des cours d'eau (de 80 à 95% du débit hors crue) (Sklash *et al.*, 1976; Sklash and Farvolden, 1979; Saiki *et al.*, 1988; Hinton *et al.*, 1994). Hors crue, le ruissellement est souvent considéré comme négligeable dans ce type de bassin-versant sur socle. Dans ce schéma, l'eau circule au travers de la zone altérée du bassin-versant avant de rejoindre le cours d'eau. De plus les nitrates solubles, contrairement au phosphates souvent adsorbés et transférés sous forme particulaire, sont considérés comme peu sensibles aux crues. Nos données indiqueraient un « âge » de l'eau de la rivière de 18 ans environ, en d'autres termes que l'eau et les solutés qui arrivent dans la rivière correspondent aux précipitations et fertilisants épandus à la surface il y a 18 ans. Les concentrations dans la nappe d'altérite et dans la rivière doivent être identiques. Sur une même figure peuvent être représentées (1) l'évolution des concentrations en nitrate en fonction du temps dans une rivière bretonne et (2) l'historique de l'intensification des

---

<sup>12</sup> Dans cette partie est présentée la perspective principale qui va être étudiée à la suite des travaux de thèse. Ne sont donc présentées dans cette partie que les premières réflexions et interprétations de résultats découlant des données recueillies durant ce travail, à titre d'exemple de perspective mais non exhaustif. Pour une liste plus exhaustive des perspectives se référer à la conclusion générale.

pratiques agricoles correspondant aux concentrations en nitrates observées dans la nappe souterraine en fonction de leur âge (Figure 84). Cet âge correspond au temps de transfert dans la zone non saturée près, à la date de recharge de ces eaux, date à laquelle elles étaient en surface du bassin-versant. Dans cette figure, l'application stricte du modèle précédent, habituellement admis, conduit à un décalage des maxima de concentrations en nitrates de 18 ans (temps de transfert entre le sol et la nappe) entre le moment où elles apparaissent en surface (déduit des concentrations dans la nappe d'altérite) et celles où elles apparaissent dans la rivière. A l'inverse dans le cas d'un transfert principalement horizontal (ruissellement hortonien, de subsurface ou autres transferts horizontaux) les concentrations en nitrates suivent l'évolution des pratiques agricoles.

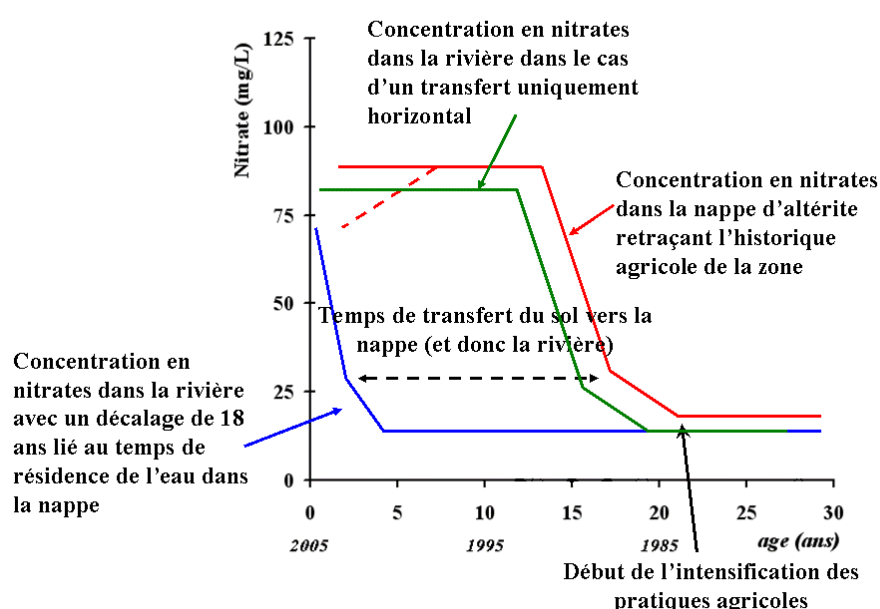


Figure 84 : Evolution des concentrations en nitrates dans les rivières et dans la nappe d'altérite dans le cas de l'application du modèle classique ou d'un modèle de transfert horizontal.

La Figure 85 présente l'évolution des concentrations en nitrates (moyenne, maximum et minimum) dans une rivière bretonne et l'historique des concentrations en nitrates obtenus à partir de l'âge des eaux souterraines. Les concentrations en nitrates dans la majorité des cours d'eau bretons suivent, à la gamme de concentration près, la même évolution que celle observée dans les eaux de la Vilaine choisie ici comme exemple. Le décalage observé entre d'une part, (1) l'intensification importante et rapide des pratiques agricoles marquée par une augmentation forte des concentrations en nitrates dans les eaux souterraines rechargées il y a 15 à 20 ans, et d'autre part, (2) l'augmentation des concentrations en nitrates dans les cours

d'eau est faible. Les maxima (élevés) de concentrations dans la rivière sont quasi-contemporains de l'intensification des pratiques agricoles en surface (dédié des eaux souterraines). Ces apports élevés de nitrates dans les cours d'eau peuvent être attribués au ruissellement/transfert horizontal sur les sols riches en nitrates lors des crues, court-circuitant le transfert dans la nappe et rejoignant directement le cours d'eau. Par contre le décalage entre les apports de surface et les concentrations dans la rivière sont plus important (aux alentours de 10 ans) si les données sont lissées (régression polynomiale d'ordre 3) de façon à s'affranchir de possibles effets climatiques (les faibles concentrations moyennes et maximales observées dans les années 95 et 96 sont attribuées à des années extrêmement pluvieuses). Ce décalage plus long indique la contribution d'un réservoir avec un temps de résidence plus long au flux global dans les rivières.

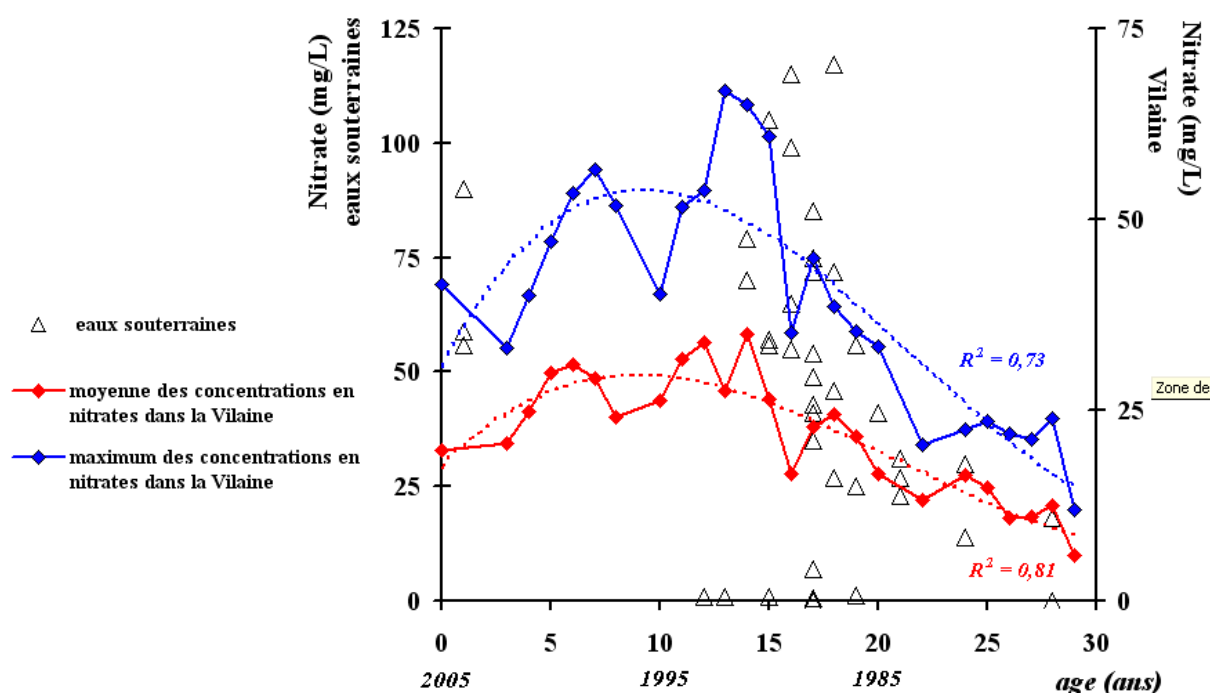


Figure 85 : Evolution des concentrations en nitrates (moyenne en rouge, maximum en bleu et minimum en vert de l'année hydrologique c'est-à-dire d'octobre à octobre) dans la Vilaine à son exutoire. Les triangles représentent les concentrations en nitrates dans les eaux souterraines en fonction de leur âge (historique).

Ces résultats amènent à s'interroger sur le modèle de circulation des eaux du sol vers la rivière. Quelle est la part réelle du réservoir « nappe d'altérite » dans la chimie des cours d'eaux bretons ?



Malgré tout, l'utilisation d'une échelle temporelle longue nécessaire à la gestion des aquifères fracturés hétérogènes est essentielle car même si la nappe d'altérite ne peut plus être considérée comme le réservoir principal à l'origine de la chimie des eaux de surface, elle y participe tout de même au moins en période d'étiage, et une partie des solutés épandus en surface transitera dans cette zone altérée pendant au moins 18 ans avant de rejoindre un cours d'eau.

**La détermination des temps de résidence des eaux souterraines fournit des données essentielles dans la compréhension du fonctionnement des aquifères et de leur relation avec les cours d'eau. La connaissance des temps de résidence permet de contraindre la réactivité des systèmes à un changement lié à l'anthropisation (changement de pratiques agricoles) ou naturel (changement climatique).**

### Conclusion générale & Perspectives

Les cours d'eau représentent 80% de l'alimentation en eau potable en Bretagne mais sont fortement contaminés par les activités anthropiques qui se sont développées ces dernières années. Le temps, nécessaire, à l'atteinte d'un « bon équilibre écologique » de ces rivières et l'augmentation des besoins en eau imposent de rechercher de nouvelles ressources en eau potable. La caractérisation de l'hydrochimie des aquifères fracturés hétérogènes peut permettre de mettre en évidence de nouvelles ressources (telles que la partie profonde de ces aquifères) potentiellement exploitables et de mieux en contraindre le fonctionnement général. Dans le cadre de la caractérisation de ces milieux la connaissance des temps de résidence est un outil puissant voire essentiel car il permet d'appréhender les vitesses de transfert et d'interaction dans le milieu souterrain, et donc, de déterminer globalement le fonctionnement hydrobiogéochimique.

Le travail réalisé au cours de ces 3 dernières années a mis en évidence le caractère homogène, à l'échelle régionale, du temps de résidence des eaux souterraines pour chaque compartiment hydrogéologique présentant une hétérogénéité physique (Partie II). On observe également une forte influence de l'hétérogénéité physique des roches sur l'hydrochimie de ces aquifères (Partie I) :

- Dans la zone altérée, le cycle de l'azote et du soufre sont intimement liés malgré une origine des éléments souvent multiple. Nous avons montré que les processus biogéochimiques qui contrôlent la géochimie des eaux de la zone d'étude varient suivant les conditions particulières créées par l'hétérogénéité des roches. Malgré cette apparente complexité le temps de résidence moyen dans cette zone est de  $18 \pm 2$  ans quel que soit le site étudié mettant en évidence le contrôle majeur des paramètres physiques sur l'aquifère.
- aucune datation précise des eaux de la zone profonde n'a pu être réalisée à l'aide de l'analyse des concentrations en CFC dont la limite pour la datation est de 50 ans. L'analyse hydrochimique de ces zones indique l'influence d'une eau saline sur la composition chimique des eaux. Ces solutés sont liés à la circulation d'un fluide profond dans la microporosité de la roche. Suivant le temps d'interaction eau/roche

dans la fracture, et donc les vitesses de circulation, cette microporosité influe plus ou moins sur l'eau qui circule. Dans les aquifères fracturés hétérogènes de la région bretonne, des eaux dont les vitesses de circulations sont extrêmement lentes peuvent être trouvées dès 100 m de profondeur alors que classiquement elles sont mises en évidence à plus de 500 m de profondeur dans les études en géothermie ou sur le stockage de déchets (Partie I -Chapitre I -1).

### **Perspectives :**

- Des développements méthodologiques en vue de l'analyse du SF<sub>6</sub>, des gaz nobles et des HCFC sont actuellement en cours au laboratoire Géosciences. Les analyses des gaz nobles permettront de mieux contraindre un possible excès d'air, quant aux analyses de SF<sub>6</sub> et HCFC elles devraient permettre de dater les eaux récentes plus précisément (depuis 1990) et de diminuer l'incertitude sur les âges.
- Nous avons mis en évidence une réaction peu connue dans les aquifères et la poursuite des expérimentations en batchs pourront permettre de mieux caractériser les processus biogéochimiques in-situ. Actuellement, des études sont en cours sur la détermination de la diversité microbienne dans les eaux souterraines dans le but de mieux caractériser in-situ les processus biogéochimiques (Thèse de N. Bougon en collaboration Géosciences-Ecobio). La dénitrification par oxydation du fer est difficile à mettre en évidence, la détermination des bactéries qui oxydent le fer dans les expérimentations en batch peut permettre de fournir un outil de caractérisation des processus biogéochimiques supplémentaire.
- Aucune eau âgée entre 2 et 10 ans n'a été mise en évidence sur les sites étudiés. Ce « trou » dans l'évolution attendue des âges en fonction de la profondeur interroge sur les transferts dans le milieu souterrain. Le modèle classique de déplacement par effet piston sur une verticale de sol, ne semble pas être le modèle adéquat dans les milieux cristallins hétérogènes. L'origine de cet « intervalle vide » pourra être recherchée au niveau
  - des modèles de circulations : le déplacement par effet piston ne permet pas de décrire l'évolution observée des âges en fonction de la profondeur. L'influence sur la datation de l'existence de flux

préférentiels liés à l'hétérogénéité des roches de ce type d'aquifère, au travers de la zone non saturée voire de la zone saturée représente un axe de recherche à privilégier

- du transfert dans la zone non saturée : un des postulats importants du principe de datation à l'aide des CFC est de ne pas prendre en compte le transfert dans la zone non saturée en estimant que c'est l'eau située au niveau du toit de la nappe qui enregistre les concentrations atmosphériques en CFC et non pas celle en transit dans la zone non saturée (Partie II -Chapitre I -1.2). Ce postulat est-il valide ? L'atmosphère du sol est-elle verticalement homogène ? Ne peut-on pas imaginer que de façon similaire au tritium, ce soit la lame d'eau précipitée qui enregistre les concentrations atmosphériques ? Les CFC ne peuvent être analysés dans l'eau de la zone non saturée (problème de prélèvement), l'eau ne devient donc disponible que lorsqu'elle atteint la zone saturée. Des études récentes sur les transferts dans la zone non saturée du site de Kerbernez indiquent des vitesses verticales inférieures à 5 m par an (Legout *et al.*, in prep) voire moindres. Dans ce cas le fait de n'échantillonner à 10 ou 20m de profondeur des eaux âgées de 10 à 15 ans peut être attribué au temps de transfert dans la zone non saturée.
- de l'excès d'air : le modèle classique de dissolution des bulles de gaz implique une composition de la bulle identique à celle de l'atmosphère et une dissolution proportionnelle (Partie II -Chapitre I -1.3.3) mais les travaux les plus récents semblent privilégier une composition de la bulle différente de l'atmosphère et surtout une dissolution différentielle suivant les caractéristiques du composé (Bauer *et al.*, 2001; Mercury and Tardy, 2001; Zoellmann *et al.*, 2001; Mercury *et al.*, 2003; Klump *et al.*, 2005).
- La comparaison entre l'historique obtenu à l'aide des concentrations dans les eaux souterraines et l'évolution observée dans les rivières indique l'existence de transferts horizontaux dans les bassins-versants. Cette observation semble valider les travaux actuellement menés à l'UMR INRA-ENSAR Sol Agronomie et Spatialisation de Rennes (Legout, 2005; Legout *et al.*, in prep) indiquent une prédominance des flux latéraux sur les flux verticaux à la surface de la nappe.

**Les résultats issus de la datation des eaux souterraines peuvent devenir de puissants outils pour tester de nouvelles hypothèses de fonctionnement hydrogéologique, pour comprendre le transfert de polluants tels que les nitrates dans le milieu naturel et pour mieux contraindre le modèle hydrogéologique des aquifères fracturés hétérogènes.**

## **Annexe 1 : Données analytiques des expérimentations batch**

## Données analytiques première série

Modalité	répétition	Temps (heures)	Cl (mg/L)	NO2 (mg/L)	NO3 (mg/L)	SO4 (mg/L)
F		0	53.63	0.29	45.07	8.97
		10	55.08		47.76	9.48
		24	54.37		45.97	
		48	53.95		45.15	8.88
		72	55.71	0.30	46.91	9.19
		96	55.69	0.40	46.40	9.17
		144	54.21	0.38	45.73	8.98
		216	52.07	0.35	44.32	8.99
		1128	50.58		44.60	9.73
GGF	A	0	53.15		43.99	14.69
	A	6	54.63		44.80	15.30
	A	10	51.40	0.34	44.31	15.87
	A	24	55.15	0.49	45.39	16.97
	A	48	54.86	1.28	43.62	17.61
	A	72	54.24	0.48	42.78	17.73
	A	96				
	A	144	55.72	1.12	43.61	18.53
	A	216	53.54	1.14	41.74	18.21
	A	1128	53.21		47.94	19.79
	B	0	54.42		45.10	15.09
	B	10	52.21		43.81	16.38
	B	24	57.83	0.92	46.89	18.03
	B	48	56.37	1.19	44.67	18.52
	B	72	54.94	1.16	43.16	18.32
	B	96				
	B	144	56.37	1.13	44.56	19.23
	B	216	55.87	1.16	43.95	19.32
	B	1128	56.04		50.57	21.67
GAF	A	0	55.13		45.19	9.03
	A	6	54.88		45.65	8.97
	A	10	50.37	0.38	43.19	8.72
	A	24	55.19	0.66	44.83	9.14
	A	48	55.87	1.68	43.02	9.23
	A	72	55.12	1.80	41.63	8.99
	A	96				
	A	144	55.79	1.85	42.41	9.36
	A	216	53.88	1.76	40.97	9.11
	A	1128	55.22	0.20	46.50	9.55
	B	0	53.68		44.89	9.09
	B	10	49.08	0.46	42.37	8.62
	B	24	55.71	0.78	45.16	9.33
	B	48	55.95	2.08	42.00	9.21
	B	72	54.82	2.07	40.65	9.05
	B	96	56.54	2.15	42.12	9.37
	B	144	55.84	2.06	41.63	9.37
	B	216	52.78	1.96	39.53	9.18
	B	1128	53.58		45.35	9.79

Modalité	répétition	Temps (heures)	Cl (mg/L)	NO2 (mg/L)	NO3 (mg/L)	SO4 (mg/L)
FGF	A	0	56.12		44.69	19.07
	A	6	57.94		45.40	19.68
	A	10	55.78		44.88	19.91
	A	24	59.25	1.52	45.39	21.08
	A	48	58.20	5.28	34.79	21.07
	A	72	57.76	4.36	30.90	24.08
	A	96	58.41	3.12	30.66	21.96
	A	144	58.46	2.30	30.22	22.21
	A	216	54.79	1.76	28.33	21.30
	A	1128	58.28	5.51	26.91	23.35
	B	0	56.67		44.10	20.27
	B	10	57.20		45.71	21.01
	B	24	58.88	1.16	45.41	21.48
	B	48	58.36	4.84	35.43	21.77
	B	72	57.42	4.05	30.57	21.96
	B	96	59.61	1.72		20.80
	B	144	58.72	2.01	29.64	23.00
	B	216	55.71	1.59	27.76	21.84
	B	1128	57.74	1.29	25.83	23.50
FAF	A	0	58.41		45.87	9.65
	A	6	57.58		45.52	9.51
	A	10	52.74		42.48	9.07
	A	24	58.08	0.88	44.18	
	A	48	59.60	5.31	35.65	9.96
	A	72	57.64	3.06	28.02	9.66
	A	96				
	A	144	58.74	1.15	23.30	9.92
	A	216	58.43	0.84	20.88	9.96
	A	1128	58.26	1.06	8.81	10.24
	B	0	57.39	0.36	45.69	10.18
	B	10	55.86		44.39	9.69
	B	24	59.59	1.31	44.91	10.34
	B	48	59.51	4.54	35.05	10.34
	B	72	57.66	3.12	28.01	9.97
	B	96				
	B	144	59.13	0.81	23.45	10.37
	B	216	57.11	0.72	19.93	10.10
	B	1128	58.43	1.03	4.77	10.61
FSF	A	0	57.05		45.10	21.78
	A	6	60.97		47.43	25.02
	A	10	60.76		47.23	25.18
	A	24	59.88	0.82	43.43	25.69
	A	48	61.84	1.47	39.53	26.55
	A	72	63.21	1.72	36.67	27.09
	A	96	61.43	1.58	34.13	26.79
	A	144	62.57	1.36	33.57	27.29
	A	216	60.57	1.24	31.75	26.84
	A	1128	60.14		28.16	28.22
	B	0	57.92	0.26	46.43	18.39
	B	10	60.56		47.10	25.54
	B	24	58.10	0.84	42.23	25.70
	B	48	62.32	1.39	39.66	26.89
	B	72	62.03	1.63	36.64	27.08
	B	96	61.92	1.58	34.97	27.29
	B	144	61.62	1.33	33.49	27.32
	B	216	59.43	1.15	31.66	26.72
	B	1128	60.70		34.56	29.17



Modalité	répétition	Temps (heures)	Cl (mg/L)	NO2 (mg/L)	NO3 (mg/L)	SO4 (mg/L)
PE		0	69.08	0.41	2.11	67.40
		10		0.37	2.43	80.70
		24	71.30		2.17	67.92
		48	71.50	0.26	2.14	67.61
		72	72.99	0.19	2.19	69.32
		96				
		144	72.91	0.32	2.05	68.94
		216	70.84		2.13	67.19
		1128	68.04	0.37	2.05	66.85
FSPE	A	0	74.63	0.34	3.09	80.31
	A	6	78.66		2.74	84.68
	A	10	75.68	0.32	3.09	82.95
	A	24	78.06		3.21	84.56
	A	48	79.35	0.35	2.00	86.30
	A	72	78.42	0.34	0.00	85.81
	A	96	80.50	0.33	0.00	88.41
	A	144	79.16	0.33	0.00	86.78
	A	216	76.62	0.19	0.00	83.48
	A	1128	78.93	0.27	0.00	87.65
	B	0	77.26	0.29	3.15	81.62
	B	10	75.14	0.29	3.08	81.09
	B	24	76.81		3.12	83.20
	B	48	78.55		2.05	85.05
	B	72	79.61		0.00	86.08
	B	96	79.39	0.27	0.00	86.13
	B	144	79.33		0.00	86.42
	B	216	78.62	0.16	0.00	85.50
	B	1128	78.92	0.24	0.00	88.10
GAPE	A	0	71.27	0.26	2.21	66.66
	A	6	73.90	1.25	3.80	68.52
	A	10	77.93	0.29	2.34	73.08
	A	24	73.90		2.37	68.37
	A	48	74.09	0.59	1.42	68.71
	A	72	72.29	0.56	1.14	67.02
	A	96	79.64	0.54	1.35	73.91
	A	144	73.48	0.48	1.44	68.44
	A	216	72.22	0.24	1.63	67.39
	A	1128	73.24		3.16	68.74
	B	0	72.13		2.17	67.86
	B	10	71.28	0.33	2.20	67.02
	B	24	73.34		2.51	68.75
	B	48	74.34	0.53	1.44	69.06
	B	72	72.27	0.54	1.11	67.29
	B	96	74.63	0.26	1.27	69.51
	B	144	73.37		1.28	68.53
	B	216	71.67		1.36	67.08
	B	1128	72.70		2.36	68.60

Modalité	répétition	Temps (heures)	Cl (mg/L)	NO2 (mg/L)	NO3 (mg/L)	SO4 (mg/L)
GGPE	A	0	73.42	0.22	2.60	74.52
	A	6	72.76		2.24	75.32
	A	10	68.44		2.46	72.80
	A	24	74.14		2.78	77.46
	A	48	74.17	0.69	1.57	78.18
	A	72	72.65	0.83	0.00	77.62
	A	96	74.00	0.85	0.00	79.00
	A	144	74.01	0.69	0.00	79.56
	A	216	71.62	0.62	0.00	78.22
	A	1128				
	B	0	70.83	0.36	2.67	73.27
	B	10	71.26	0.30	2.57	75.09
	B	24	73.94		2.81	77.23
	B	48	74.00	0.57	2.01	77.60
	B	72	72.65	0.68	1.26	76.74
	B	96	74.15	0.63	1.36	78.56
	B	144	73.66	0.59	1.28	78.57
	B	216	73.04	0.49	1.63	77.68
	B	1128	71.76		2.16	81.08
GSF	A	0	60.46	0.27	47.29	21.39
	A	6	59.50		46.29	22.33
	A	10	58.38	0.28	46.15	22.13
	A	24	56.69	0.57	44.03	22.61
	A	48	60.27	0.98	45.22	23.72
	A	72	60.49	1.24	44.24	24.17
	A	96	60.51	1.31	44.24	24.62
	A	144	60.97	1.21	44.01	24.98
	A	216	58.20	1.17	41.67	24.47
	A	1128	59.15		43.34	28.06
	B	0	60.07		47.46	20.81
	B	10	57.26		45.84	21.29
	B	24	59.23	0.45	46.28	22.58
	B	48	60.19	0.61	46.32	23.03
	B	72	59.98	0.66	45.53	23.36
	B	96				
	B	144	60.66	0.61	45.82	24.11
	B	216	58.99	0.47	44.22	23.89
	B	1128	58.67		43.17	26.85

## Données analytiques seconde série

Nom échantillon	[Cl] mg/L	[NO2] mg/L	[NO3] mg/L	[SO4] mg/L	alcalinité (mmol/L)	Fer total (mg/L)
1F34-0	54.68		43.95	9.08	0.424	0.000
1F34-24	53.08		42.93	9.04	0.391	0.000
1F34-48	54.51		43.52	9.27	0.327	0.000
1F34-72	53.45	0.46	42.59	8.91	0.405	0.000
1F34-96	56.00	0.52	44.18	9.46	0.323	0.000
2F34-0	61.73		50.39	11.99	0.424	0.000
2F34-96	56.83	0.35	44.80	10.28	0.379	0.000
2F34-144	54.98		42.51	9.67	0.502	0.023
2F34-216	53.85		42.46	9.94	0.342	0.000
1F34s-0	54.82		43.74	9.41	0.457	0.000
1F34s-24	53.60		43.30	9.09	0.428	0.003
1F34s-48	54.78		43.55	9.28	0.36	0.000
1F34s-72	53.59	0.55	43.03	9.38	0.366	0.000
1F34s-96	56.61	0.41		9.66	0.346	0.000
2F34s-0	54.78		41.88	9.07	0.457	0.000
2F34s-96	55.30	0.37		9.07	0.359	0.000
2F34s-144	54.42	0.52	43.03	9.18	0.408	0.000
2F34s-216	53.47	0.54	42.34	8.98	0.47	0.000
1GAsx-0	59.30		50.08	14.61	0.338	0.495
1GAsx-24	58.44		43.30	14.40	0.281	0.479
1GAsx-48	58.00	0.81	41.79	14.55	0.286	0.430
1GAsx-72	57.34		24.70	14.22	0.359	0.418
1GAsx-96	59.99		22.38	14.87	0.417	0.362
2GAsx-0	58.24		43.31	14.82	0.432	0.548
2GAsx-96	61.75		41.09	15.64	0.422	0.353
2GAsx-144	58.68		34.56	15.16	0.627	0.284
2GAsx-216	56.94		28.69	14.88	0.548	0.294
1GAsy-0	58.43		43.25	14.73	0.338	0.554
1GAsy-24	58.95		48.20	14.82	0.269	0.607
1GAsy-48	59.88	0.45	43.38	14.86	0.471	0.506
1GAsy-72	57.63	1.10	40.69	14.67	0.376	0.516
1GAsy-96	61.03		24.45	15.28	0.445	0.473
2GAsy-0	56.27		42.01	13.29	0.432	0.511
2GAsy-96	60.62	0.43	43.36	13.81	0.37	0.370
2GAsy-144	59.20	0.55	42.64	15.11	0.435	0.512
2GAsy-216	57.34	0.49	41.44	14.71	0.41	0.440
1GAx-0	99.06	1.07		21.45	0.602	0.520
1GAx-24	58.54	3.54	32.09	13.17	0.745	0.740
1GAx-48	58.73	3.67	28.79	13.74	0.802	0.744
1GAx-72	56.91	3.44	25.58	13.34	0.836	0.722
1GAx-96	60.53	3.12	25.02	14.07	0.843	0.543
2GAx-0	59.15		48.55	12.91	0.541	0.422
2GAx-96	60.54	3.03	26.87	13.91	0.825	0.989
2GAx-144	58.11	1.69	19.57	14.03	0.869	0.820
2GAx-216	56.94	1.48	15.16	13.80	1.063	0.607

Nom échantillon	[Cl] mg/L	[NO2] mg/L	[NO3] mg/L	[SO4] mg/L	alcalinité (mmol/L)	Fer total (mg/L)
1GAy-0	59.01	0.59	43.07	13.00	0.602	0.513
1GAy-24	58.60	3.11	33.27	13.28	0.725	0.745
1GAy-48	59.45	3.62	31.39	13.75	0.791	0.601
1GAy-72	57.46	3.01	27.10	13.35	0.887	0.406
1GAy-96	60.10	2.69	26.18	14.05	0.894	0.367
2GAy-0	56.45		41.86	12.11	0.541	0.403
2GAy-96	61.06	1.77	29.08	13.98	0.882	1.094
2GAy-144	59.30	1.23	20.00	14.35	0.912	1.012
2GAy-216	55.40	1.05	12.17	14.41	1.112	0.693
1GSsx-0	63.00		46.62	13.00	0.35	0.000
1GSsx-24	62.33		46.64	13.10	0.442	0.011
1GSsx-48	62.21		46.34	13.23	0.296	0.006
1GSsx-72	60.92	0.51	45.46	13.06	0.375	0.004
1GSsx-96	63.87	1.51	44.56	13.36	0.29	0.004
2GSsx-0	54.56		40.42	11.58	0.353	0.000
2GSsx-96	64.94	0.47	48.14	13.84	0.274	0.000
2GSsx-144	61.67	1.60	41.94	13.24	0.433	0.011
2GSsx-216	62.00	4.27	30.46	13.38	0.538	0.021
1GSsy-0	58.89		43.72	12.65	0.35	0.115
1GSsy-24	58.80		44.23	12.75	0.815	0.059
1GSsy-48	56.81	0.92	41.88	12.69	0.861	0.082
1GSsy-72	57.25		33.48	12.58	1.046	0.115
1GSsy-96	60.57		32.92	13.22	1.017	0.033
2GSsy-0	57.88		43.28	14.54	0.353	0.542
2GSsy-96	61.03		44.91	13.39	0.894	0.137
2GSsy-144	59.08	0.41	43.04	13.07	1.111	0.125
2GSsy-216	59.30	0.41	41.65	12.88	0.946	0.088
1GSx-0	59.58		43.17	12.07	0.869	0.192
1GSx-24	59.19	3.58	31.65	12.15	1.274	0.400
1GSx-48	58.78	3.77	27.01	12.57	1.346	0.301
1GSx-72	54.00	3.27	23.56	12.42	1.483	0.186
1GSx-96	60.80	4.56	21.74	12.79	1.55	0.161
2GSx-0	70.00	0.87	50.88	14.52	0.905	0.127
2GSx-96	61.13	3.24	26.94	12.79	1.318	0.120
2GSx-144	59.00		18.56	12.66	1.653	0.119
2GSx-216	57.98	3.04	12.46	12.42	1.624	0.082
1GSy-0	58.26		42.99	12.15	0.869	0.096
1GSy-24	59.85	3.34	32.32	12.42	1.1	0.246
1GSy-48	58.49	4.30	27.13	12.53	1.247	0.182
1GSy-72	58.65		24.26	12.36	1.42	0.119
1GSy-96	60.04	4.18	22.18	12.85	1.401	0.075
2GSy-0	58.25	0.69	43.11	18.85	0.905	0.000
2GSy-96	61.59	4.06	29.21	19.84	1.325	0.007
2GSy-144	59.47		20.50	19.66	1.546	0.174
2GSy-216	59.21	2.29	14.59	19.59	1.767	0.092

Nom échantillon	[Cl] mg/L	[NO2] mg/L	[NO3] mg/L	[SO4] mg/L	alcalinité (mmol/L)	Fer total (mg/L)
1Ssx-0	66.34		43.55	12.21	0.222	0.000
1Ssx-24	69.31		43.71	12.76	0.376	0.043
1Ssx-48	68.11		43.03	12.88	0.353	0.000
1Ssx-72	67.31	0.57	42.39	12.65	0.321	0.000
1Ssx-96	71.03	0.59	44.95	13.21	0.306	0.022
2Ssx-0	66.05		44.42	11.55	0.37	0.021
2Ssx-96	68.53	0.56	45.68	11.90	0.366	0.015
2Ssx-144	65.07	0.87	40.94	12.50	0.387	0.021
2Ssx-216	66.51	5.42	19.94	11.79	0.535	0.002
1Ssy-0	66.31		42.78	12.15	0.222	0.000
1Ssy-24	68.66		43.51	12.41	0.398	0.021
1Ssy-48	67.19	0.59	42.59	12.26	0.463	0.000
1Ssy-72	67.75	0.53	43.08	12.61	0.371	0.014
1Ssy-96	70.18	0.63	44.13	12.80	0.329	0.011
2Ssy-0	67.07		43.81	12.21	0.37	0.014
2Ssy-96	68.50	0.52	44.16	12.14	0.309	0.008
2Ssy-144	66.51	0.78	41.86	12.24	0.409	0.013
2Ssy-216	67.73	0.52	42.32	12.14	0.291	0.000
1Sx-0	64.41	0.84	41.69	11.32	0.622	0.001
1Sx-24	67.23		30.68	11.66	0.697	0.034
1Sx-48	66.51	2.85	25.51	11.60	0.694	0.000
1Sx-72	67.01	2.63	22.89	11.66	0.833	0.000
1Sx-96	69.64	2.51	21.86	12.28	0.757	0.022
2Sx-0	48.01			8.81	0.645	0.000
2Sx-96	72.83	5.94	12.19	13.39	0.944	0.007
2Sx-144	68.88	2.25	4.86	13.03	1.236	0.007
2Sx-216	68.36	0.75	0.82	12.96	1.279	0.000
1Sy-0	68.70	0.79	42.44	12.50	0.622	0.000
1Sy-24	67.10		22.90	12.57	0.69	0.035
1Sy-48	69.79		14.62	13.10	0.777	0.000
1Sy-72	68.74		10.11	12.91	0.99	0.001
1Sy-96	71.96	4.08	7.44	13.46	0.964	0.021
2Sy-0	55.38		42.22	14.23	0.645	0.000
2Sy-96	65.08	1.37	37.21	20.26	0.453	0.130
2Sy-144	64.30	1.03	30.72	22.01	0.618	0.007
2Sy-216	64.56	0.83	22.15	24.20	0.688	0.000

**Abréviation des échantillons : nRa-xx**

**n** : groupe (1 échantillonné de 0 à 96h, l'autre à 0 et de 96 à 216h) ;

**R** : roche (GS : granite sain, GA : roche altérée, S : schiste) ;

**a** : duplicat (x ou y)

**xx** : temps de prélèvement

## **Annexe 2 : Données des isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates**

lieu	nom	d34S	d18O	Cl mg/L	NO3 (mg/L)	SO4(mg/L)	lieu	nom	d34S	d18O	Cl mg/L	NO3 (mg/L)	SO4 (mg/L)
Pleine-fougère	PF6	12,2	18,6	30,36	0,06	5,30	Kerbernez	A1b	14,8	5,2	44,2	79,6	16,3
	PF6	11	17,5	31,46	0,40	8,31		A3	12,0	6,1	37,1	70,5	30,5
	PF6	12,4	20,3	32,26	0,20	6,80		B4	13,5	6,7	51,1	110,5	26,6
	F14	11,8	18,3	29,36	0,06	29,22		B5a	13,1	7,6	38,1	71,8	21
	PF7	13,8	18,2					B5b	11,9	7,4	44,6	80,8	21,4
	F8	14,6	12,9	32,66	2,30	7,11		C2	13,3	4,8	36	67,1	14,9
	F13	9,4	10,2	39,05	6,00	18,01		F1c	11,5	14,2	32,1		17,9
	PF3	13,9	15	26,07	0,30	13,81		F2			35	54,8	13,7
	PF3	15,8	14,6	51,23	1,20	20,82		F4	16,7	4,1	28,4	56,3	9,3
	F7	8	5,9	54,32	58,01	23,22		F5a	14,1	4,3	29,5	59,9	13,8
	F12	7,3	4,9	38,45	2,30	14,31		F5b	14,6	4,1	29,4	58,7	14,4
	PF11	8,2	4,6	53,83	66,10	18,71	Betton	F1	11,7	7,4	93,539	0,224	68,7
	F11	8,1	5,8	54,33	13,20	22,22		captage	11,3	4,6	49,7	0,117	17,3
	PF4	8,4	19,1	24,47	2,59	0,00		Pz2	7,7	2,9	41,976	7,764	50,570
	PF3	15	14,6	25,47	1,20	15,61		Pz1	5,1	0,9	49,678	8,599	63,327
	F15	29,8	14	55,13	4,40	5,80		Pz4	9,6	6,1	31,726	23,202	17,154
	maison neuve	-2,2	7	38,85	0,00	44,83		Pz6	9,4	7,1	38,795	0,258	41,222
		9	18,3					pZ8	7,4	7,1	28,691	0,036	33,064
		9,8	12,5					Pz1 2005	7,2	4,0	49,238	46,189	30,716
		10,2	10,5					Pz4 2005	8,9	4,4	34,267	27,231	15,974
								Pz6 profond	22,3	16,0	690,131	0,000	297,990
								captage 2005	11,0	4,4	50,109	56,426	18,992
Ploemeur	PE	9,4	10,6	73,60	0,00	71,38	Arguenon		-1,8	3,1			
	MF1	-7,4	0,6	53,76	0,00	159,08			-3,9	1,5			
	F31	-0,4	6,1	64,24	8,92	58,03			-4,7	1,5			
	F17	-0,1	4,6	45,62	33,78	80,39			-3,5	1,4			
	F28	-6,3	-0,1	60,19	17,23	72,21			-6,3	5,9			
	MF2	-8	3,8	52,35	0,00	63,81			-0,3	5,3			
	F36	-10,3	1	40,79	0,00	457,35							
	F28	-2,3	3,9	58,13	14,41	59,98							
	F35	10,8	7,5	73,17	34,13	14,35							
	F35	11,3	7,6	71,99	31,75	14,47							
Ioperec	F11	5,9	8	75,06	0,00	81,27	Naizin						
	F34	10,1	5,9	54,73	52,04	8,34							
	F34	10,9	5,9	54,64	51,65	8,13							
	F20	1,1	4,5	58,85	72,65	36,73							
	F9	16,4	3,9	45,84	45,17	11,75							
	F13	4,4	7,6	119,40	0,00	41,42							
	F21	7	10,5	105,51	0,00	31,50							
	F26	-1,2	4,8	103,80	5,72	552,45							
	Exhaure	-6,6	1,3	20,5	0,7	50,1							
	Artésien	-9,1	1,4	22,6	0	42,9							
	Puits Rolland	9,2	4,8	13,2	23,4	14,9							
	H2	-2,1	0,1	20,4	0	43							
	H4	7,1	4,3	17,1	38,2	21,9							
	Exhaure	-4,9	2	20,9	0	45,1							
	Artésien	-7,4	0,9	22,8	0	43,2							
	Puits Rolland	7,8	5,9	18,4	42,3	19,6							
	H2	-3	-0,9	20,1	0	45							
	H4	-1,5	1,1	23,5	2,3	61,2							
	OP01-11-47r	-9,2	0,09	20,6		46,4							
	OP01-11-30r	-8,7	1,8	21	0	45,1							
Naizin	F1	15	11,9	24,7	0	23,9							
	F1	14,9	12	22,3	0	23,8							
	F1	11,4	15	22	0	21,3							
	DNS2	12,1	10,8	25,9	0	26							
	DNS3	11,9	9,5	26,8	1,9	25,4							
	F3	10,9	9	18,3	0	21,9							
	F3	11,6	11	18,4	0	22,6							
	F3	9,7	10,8	19,5	0	22							
	PZ4	15	11,8	17,8	0	19,8							
	PZ4	15,6	10,9	18,3	0	23,8							
	PZ4	11,5	12,3	17,3	0	17,5							
	F2	13,5	12,4	32,1		20,3							
	F2	13,6	12,7	30,2		20,6							
	PZ2	19,9	17,3	24,1		22,2							
	PZ2	19,6	17,4	23,8		22,5							

### **Annexe 3 : Concentrations atmosphériques des CFC**



année	CFC-12		CFC-11		CFC-113		CCL4	
	pptv	incerti- tude	pptv	incerti- tude	pptv	incerti- tude	pptv	incerti- tude
1908,5							0	0
1909,5							0	0
1910,5							0	0
1911,5							0,1	0
1912,5							0,1	0
1913,5							0,1	0
1914,5							0,2	0
1915,5							0,3	0
1916,5							0,5	0,1
1917,5							0,8	0,1
1918,5							1	0,1
1919,5							1,1	0,1
1920,5							1,2	0,1
1921,5							1,3	0,1
1922,5							1,4	0,2
1923,5							1,7	0,2
1924,5							1,9	0,2
1925,5							2,2	0,2
1926,5							2,5	0,2
1927,5							2,8	0,3
1928,5							3,1	0,3
1929,5							3,6	0,4
1930,5							4,2	0,4
1931,5	0	0	0	0			4,8	0,5
1932,5	0	0	0	0			5,4	0,5
1933,5	0	0	0	0			6	0,6
1934,5	0	0	0	0			6,8	0,6
1935,5	0	0	0	0			7,8	0,7
1936,5	0,1	0	0	0			8,9	0,8
1937,5	0,1	0	0	0			10,3	1
1938,5	0,2	0	0	0			11,6	1,1
1939,5	0,3	0	0	0			12,9	1,2
1940,5	0,4	0	0	0			14,4	1,3
1941,5	0,5	0	0	0			16,2	1,5
1942,5	0,7	0	0	0			18,5	1,7
1943,5	0,9	0	0	0			21,2	1,9
1944,5	1,2	0	0	0			24,2	2,2
1945,5	1,7	0	0,1	0			26,7	2,4
1946,5	2,3	0,1	0,1	0			28,2	2,4
1947,5	3,4	0,1	0,1	0			30,1	2,5
1948,5	4,8	0,1	0,2	0			32,5	2,6
1949,5	6,1	0,1	0,4	0			34,2	2,6
1950,5	7,6	0,2	0,7	0			35,6	2,6
1951,5	9,2	0,2	1	0			37,3	2,6
1952,5	11	0,3	1,5	0,1			38,4	2,5
1953,5	12,8	0,3	2,2	0,1			39,3	2,5
1954,5	15	0,3	3	0,1			39,7	2,3
1955,5	17,4	0,4	4,1	0,2			40,1	2,2
1956,5	20,2	0,4	5,4	0,2			40,4	2
1957,5	23,4	0,5	6,8	0,2			40,6	1,9
1958,5	26,8	0,6	8,1	0,3	0	0	41,5	1,7
1959,5	30,5	0,7	9,4	0,3	0	0	42,5	1,4
1960,5	35	0,7	11,1	0,4	0	0,1	43,7	1,1

année	CFC-12		CFC-11		CFC-113		CCL4	
	pptv	incerti- tude	pptv	incerti- tude	pptv	incerti- tude	pptv	incerti- tude
1961,5	40	0,9	13,3	0,4	0,1	0,1	44,7	1
1962,5	45,8	1	16,1	0,5	0,3	0,1	45,9	0,9
1963,5	52,5	1,1	19,6	0,6	0,5	0,1	47,6	0,9
1964,5	60,4	1,3	23,8	0,7	0,8	0,2	49,4	0,9
1965,5	69,3	1,4	28,4	0,8	1,1	0,2	50,9	1
1966,5	79,2	1,7	33,6	0,9	1,5	0,2	52,9	1,2
1967,5	90,3	1,9	39,5	1	2	0,2	55,8	1,4
1968,5	102,8	2,1	46,1	1,1	2,6	0,2	59,1	1,5
1969,5	116,7	2,4	53,7	1,3	3,4	0,3	63,4	1,7
1970,5	132	2,7	62,5	1,4	4,2	0,3	69,3	1,9
1971,5	148,3	3	72	1,6	5,1	0,3	74,9	2,3
1972,5	166,1	3,4	82,7	1,7	6,2	0,3	77,6	2,3
1973,5	185,7	3,8	94,9	1,9	7,5	0,3	79,7	2,1
1974,5	207,1	4,2	108,4	2,1	9	0,3	83,2	2,1
1975,5	228,1	4,5	121,4	2,2	10,6	0,3	85,2	2
1976,5	248	4,8	133,9	2,3	12,5	0,4	87	1,8
1977,5	266,9	5	145,9	2,4	14,6	0,4	89,8	1,7
1978,5	284,2	5,3	156,6	2,4	17	0,4	91,9	1,5
1979,5	305,9	2,7	168,3	1,1	19,6	0,4	93,3	1,2
1980,5	323	3,9	176,7	2	22,6	0,4	94,9	0,9
1981,5	339,6	3,2	184,3	2,3	25,9	0,4	96,4	0,8
1982,5	353,3	4,5	191,4	2	29,2	0,4	97,4	1
1983,5	369	5,5	199,4	1,8	33	0,4	98,5	0,9
1984,5	385,7	2,8	208,1	1,8	37,9	0,5	99,8	0,6
1985,5	403,4	2,4	218,1	2	44	0,5	100,5	0,6
1986,5	424,3	3,8	229,5	1,9	48,2	1,2	101,9	0,9
1987,5	444	4,1	241,7	2,4	55,7	1,5	102,5	0,8
1988,5	465,4	2,8	253	1,5	63,6	1,2	103,5	0,7
1989,5	483,6	3	259,5	1,6	69,7	1,1	104,4	0,6
1990,5	497,7	2,8	266	1,5	75,6	1	104,9	0,6
1991,5	506	3,1	268,4	1,2	81	1,4	105	0,8
1992,5	516,4	2,3	268,3	1,1	83,8	0,9	104,7	0,7
1993,5	523,2	1,5	269,7	0,7	84,6	0,4	104	0,4
1994,5	528,9	1,4	269,8	1,1	84,5	0,5	103,1	0,3
1995,5	533,9	0,5	268,5	0,3	84,3	0,1	102,4	0,2
1996,5	537,6	0,5	267,3	0,3	83,8	0,3	101,3	0,2
1997,5	540,5	0,4	265,9	0,3	83,4	0,2	100,3	0,2
1998,5	542,5	0,4	264,4	0,3	83,1	0,2	99,2	0,2
1999,5	544,1	0,6	262,9	0,4	82,4	0,2	97,9	0,2
2000,5	546,4	0,4	262	0,3	82	0,2	97,2	0,2
2001,5	546,9	0,4	260,3	0,3	81,2	0,2	96,2	0,2
2002,5	546,8	0,4	258,1	0,3	80,5	0,2	95,1	0,2
2003,5	546,5	0,4	256	0,3	79,8	0,2	94,3	0,2

*d'après les données de Walker et al, 2000*



## Bibliographie

- Abhyankar, A. (2005). from [http://www.geocities.com/avinash\\_abhyankar/](http://www.geocities.com/avinash_abhyankar/).
- Adler, E. (2002). "Gestion des boues d'eau potable : à la recherche de bonnes pratiques." L'eau, l'industrie, les nuisances **257**: 62.
- Aharon, P. and B. Fu (2000). "Microbial sulfate reduction rates and sulfur and oxygen isotope fractionations at oil and gas seeps in deepwater Gulf of Mexico." Geochimica Et Cosmochimica Acta **64**(2): 233-246.
- Alewell, C. and M. Novak (2001). "Spotting zones of dissimilatory sulfate reduction in a forested catchment: the  $^{34}\text{S}$ - $^{35}\text{S}$  approach." Environmental pollution **112**: 309-377.
- Alexander, M. (1977). Introduction to soil microbiology. New-York, John Wiley and Sons.
- Amirbahman, A., R. Schönenberger, et al. (2003). "Experimental study and steady-state simulation of biogeochemical processes in laboratory columns with aquifer material." Journal of Contaminant Hydrology **64**: 169-190.
- Amman, R. I. (1995). "Fluorescently labelled, rRNA-target oligonucleotide probes in the study of microbial ecology." Molecular Ecology **4**: 543-554.
- Aquilina, L., A. Dia, et al. (1997). "Massive barite deposits in the convergent margin off Peru: Implication for fluid circulation within subduction zones." Geochimica Et Cosmochimica Acta **61**(6): 1233-1245.
- Aquilina, L., A. Genter, et al. (2000). Evolution of fluid circulation in the rhine graben: constraints from the chemistry of present fluids. Hydrogeology of cristalline rocks. I. Stober and K. Bucher. Dordrecht, the Netherlands, Kluwer academic publisher: 177-203.
- Aquilina, L., H. Pauwels, et al. (1997). "Water-rock interaction processes in the Triassic sandstone and the granitic basement of the Rhine Graben: Geochemical investigation of a geothermal reservoir." Geochimica Et Cosmochimica Acta **61**(20): 4281-4295.
- Archambault, J., L. Bourguet, et al. (1977). Ressource en eau des terrains anciens : données techniques et économiques pour servir à leur mise en valeur. Colloque national : les eaux souterraines et l'approvisionnement en eau en France, Nice.
- Banks, D., B. Frengstad, et al. (1998). "The chemistry of Norwegian groundwaters: I. The distribution of radon, major and minor elements in 1604 crystalline bedrock groundwaters." The Science of Total Environment **222**: 71-91.
- Banton, O. and L. M. Bangoy (1999). Hydrogéologie : multiscience environnementale des eaux souterraines. Sainte-Foy, Québec, Presses de l'université du Québec.
- Banwart, S. A., E. Gustafsson, et al. (1999). "Hydrological and reactive processes during rapid recharge to fracture zone: the Aspö large scale redox experiment." Applied geochemistry **14**(7): 873-892.
- Barcelona, M. J. and J. A. Helfrich (1986). "Well construction and purging effects on ground-water samples." Environmental Science and Technology **20**(11): 1179-1184.
- Barlow, F. and A. B. Hadaway (1956). "Effects of changes of humidity on the toxicity and distribution of insecticides sorbed by some dry soils." Nature **178**: 1299-1300.
- Barns, S. M. and S. A. Nierzwicki-Bauer (1997). Microbial diversity in ocean, surface and subsurface environment. Geomicrobiology: interaction between microbes and minerals. J. F. Banfield and K. H. Nealson. Washington, Mineralogical society of America. **35**: 35-79.

- Bauer, S., C. Fulda, et al. (2001). "A multi tracer study in shallow aquifer using age dating tracers  $^3\text{H}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , CFC-113 and  $\text{SF}_6$  - indication for retarded transport of CFC-113." Journal of Hydrology **248**: 14-34.
- Beaucaire, C., N. Gassama, et al. (1999). "Saline groundwaters in the hercynian granites (Chardon mine, France): geochemical evidence for the salinity origin." Applied geochemistry **14**: 67-84.
- Béchenec, F. and D. Hallégouët (1999). Carte géologique de la France (1/50000), feuille de Quimper (346). Orléans, BRGM.
- Bekins, B. (2000). "Preface - groundwater and microbial processes." Hydrogeology Journal **8**: 2-3.
- Bennet, P. C., F. K. Hiebert, et al. (2000). "Microbial control of mineral-groundwater equilibria: macroscale to microscale." Hydrogeology Journal **8**: 47-62.
- Benson, B. B. and D. J. Krause (1980). "Isotopic fractionation of helium during solution: a probe for the liquid state." J. Soln. Chem **9**: 895-909.
- Berkowitz, B. (2002). "Characterizing flow and transport in fractured geological media : A review." Advances in Water Resources **25**: 861-884.
- Bernard-Griffiths, J., J. J. Peucat, et al. (1985). "Petrogenesis of Hercynian leucogranite from the southern armorican massif : contribution of REE and isotopic (Sr, Nd, Pb and O) geochemical data to the study of source rock characteristics and ages." Earth and Planetary Science Letters **74**: 235-250.
- Berner, R. A. (1980). Early Diagenesis: a theoretical approach. Princeton, Princeton Univ Press.
- Berner, R. A. (1981). "Authigenic mineral formation resulting from organic matter decomposition in modern sediments." Fortschr. Mineral. **59**: 117-135.
- Berner, Z. A., D. Stüben, et al. (2002). "S- and O-isotopic character of dissolved sulfate in the cover rock aquifers of a Zechstein salt dome." Applied geochemistry **17**: 1515-1528.
- Beyerle, U., W. Aeschbach-Hertig, et al. (1999). "Infiltration of river water to a shallow aquifer investigated with  $^3\text{H}/^3\text{He}$ , noble gases and CFCs." Journal of Hydrology **220**: 169-185.
- Bockgard, N. (2004). Groundwater recharge in crystalline bedrock: processes, estimation and modelling. Uppsala, Acta universitatis Upsaliensis.
- Bockgard, N., A. Rodhe, et al. (2004). "Accuracy of CFC groundwater dating in a crystalline bedrock aquifer: Data from a site in southern Sweden." Hydrogeology Journal **12**(2): 171-183.
- Böhlke, J. K. and J. M. Denver (1995). "Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland." Water Resources Research **31**(9): 2319-2339.
- Boiron, M.-C., M. Cathelineau, et al. (2002). "Fluid transfers at a basement/cover interface. Part II. Large-scale introduction of chlorite into the basement by Mesozoic basinal brines." Chemical Geology **192**: 121-140.
- Bonnet, E., O. Bour, et al. (2001). "Scaling of fracture system in geologic media." Reviews of Geophysics **39**(3): 347-383.
- Bonnin, P., P. Omnes, et al. (1998). "Simultaneous occurrence of denitrification and nitrate ammonification in sediments of the French Mediterranean Coast." Hydrobiologia **389**: 169-182.
- Bouhnik-Le Coz, M., P. Petitjean, et al. (2001). Validation d'un protocole permettant le dosage simultané des cations majeurs et traces dans les eaux douces naturelles par ICP-MS. Rennes, Géosciences Rennes.
- Bour, O. (2004). Présentation de l'ORE H<sup>+</sup>. AEI, Paris, CNRM.

- Bour, O., P. Davy, et al. (2002). "A statistical scaling model for fracture network geometry, with validation on a multiscale mapping of a joint network (Hornelen Basin, Norway)." Journal of Geophysical Research **107**(B6): 2113, doi: 10.129/2001JB000176.
- BRGM (2003). Carte géologique de la France à l'échelle du millionième. Orléans, BRGM.
- Brunet, R. C. and L. J. Garcia-Gil (1996). "Sulfide-induced dissimilatory nitrate reduction to ammonia in anaerobic freshwater sediments." FEMS Microbiology Ecology **21**: 131-138.
- Bu, X. and M. J. Warner (1995). "Solubility of chlorofluorocarbon 113 in water and seawater." Deep-Sea Research Part I **42**(7): 1151-1161.
- Bucher, K. and I. Stober (2000). The composition of groundwater in the continental crystalline crust. Hydrogeology of crystalline rocks. I. Stober and K. Bucher. Dordrecht, the Netherlands, Kluwer academic publisher: 141-175.
- Bullister, J. L. and R. F. Weiss (1983). "Anthropogenic chlorofluoromethanes in the Greenland and Norwegian seas." Science **221**: 265-268.
- Bullister, J. L. and R. F. Weiss (1988). "Determination of CCl<sub>3</sub>F and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> in seawater and air." Deep-Sea Research **35**: 839-854.
- Bullister, J. L. and D. P. Wisegarver (1998). "The solubility of carbon tetrachloride in water and sea water." Deep-Sea Research **45**: 1285-1302.
- Burton, W. C., L. N. Plummer, et al. (2002). "Influence of water anisotropy on ground water ages and chemistry, Valley and Ridge province, Pennsylvania." Ground Water **40**(3): 242-257.
- Busenberg, E. and L. N. Plummer (1992). "Use of chlorofluorocarbons (CCl<sub>3</sub>F and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) as hydrologic tracers and age dating tools : the alluvium and terrace system of central Oklahoma." Water Resources Research **28**(9): 2257-2283.
- Busenberg, E. and L. N. Plummer (2000). "Dating young groundwater with sulfur hexafluoride : natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride." Water Resources Research **36**(10): 3011-3030.
- Busenberg, E., E. P. Weeks, et al. (1993). "Age dating groundwater by use of chlorofluorocarbons (CCl<sub>3</sub>F and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>), and distribution of chlorofluorocarbons in the unsaturated zone, snake river plain aquifer." USGS Report **93-4054**.
- Cacas, M. C., E. Ledoux, et al. (1990). "Modelling fracture flow with a stochastic discrete fracture network: calibration and validation." Water Resources Research **26**(3): 479-489.
- Caine, J. S., J. P. Evans, et al. (1996). "Fault zone architecture and permeability structure." Geology **24**: 1025-1028.
- Cathelineau, M., S. Fourcade, et al. (2004). "Dating multistage paleofluid percolation: A K-Ar and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O study of fracture illites from altered Hercynian plutonites at the basement/cover interface (Poitou High, France)." Geochimica et Cosmochimica Acta **68**(11): 2529-2542.
- Certini, G., C. D. Campbell, et al. (2004). "Rock fragments in soil support a different microbial community from the fine earth." Soil Biology and Biochemistry **36**: 1119-1128.
- Champ, D. R., J. Gulens, et al. (1979). "Oxidation-reduction sequences in ground water flow systems." Canadian Journal of Earth Science **16**: 12-23.
- Chapelle, F. H. (2001). Ground-water microbiology and geochemistry. New York, John Wiley and sons.
- Chapelle, F. H., P. B. McMahon, et al. (1995). "Deducing the distribution of terminal electron-accepting processes in hydrogically diverse groundwater systems." Water Resources Research **31**(2): 359-371.

- Chapelle, F. H., J. L. Zelibor, et al. (1987). "Bacteria in deep coastal plain sediment of Maryland: a possible source of CO<sub>2</sub> to ground water." Water Resources Research **23**(8): 1625-1632.
- Choe, S., Y.-Y. Chang, et al. (2000). "Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron." Chemosphere **41**: 1307-1311.
- Ciccioli, P., W. T. Cooper, et al. (1980). "Organic solute-mineral interactions: a new method for the determination of groundwater velocities." Water Resources Research **16**: 217-223.
- Cicerone, R. J., R. S. Stolarski, et al. (1974). "Stratospheric ozone destruction by man-made chlorofluoromethanes." Science **185**: 1165-1167.
- Clark, D. I. and P. Fritz (1997). Environmental isotopes in hydrogeology. New York, Lewis publishers.
- Clarke, W. B., W. J. Jenkins, et al. (1976). "Determination of tritium by mass spectrometric measurement of <sup>3</sup>He." J. Appl. Radiat. Isot. **27**: 515-522.
- Claypool, G. E., W. T. Holser, et al. (1980). "The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation." Chemical Geology **28**: 199-260.
- Clément, J.-C., L. Aquilina, et al. (2003). "Hydrogeological flowpaths and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> removal rates within a riparian floodplain along fourth-order stream in Brittany (France)." Hydrological Processes **17**: 1177-1195.
- Cogne, J., J. C. Horrenberger, et al. (1973). Carte géologique de la France au 1/50000. Feuille de Lorient n°383. Orléans, BRGM.
- Cole, J. A. (1988). Assimilatory and dissimilatory reduction of nitrate to ammonia. The nitrogen and sulfur cycles. J. A. Cole and S. J. Ferguson. Cambridge, Cambridge University Press: 281-329.
- Cole, J. A. and C. M. Brown (1980). "Nitrite reduction to ammonia by fermentative bacteria: a short circuit in the biological nitrogen cycle." FeMS Microbiology Letters **7**: 65-72.
- Cook, P. G. and J. K. Böhlke (1999). Determining timescales for groundwater flow and solute transport. Environmental tracers in subsurface hydrology. P. G. Cook and A. L. Herczeg, Kluwer academic press: 1-30.
- Cook, P. G., A. J. Love, et al. (2005). "Groundwater ages in fractured rock aquifers." Journal of Hydrology **308**: 284-301.
- Cook, P. G. and C. T. Simmons (2000). Using environmental tracers to constrain flow parameters in fractured rock aquifers; Clare Valley, South Australia. Dynamics of fluids in fractured rocks. B. Faybishenko, P. A. Witherspoon and S. M. Benson. **122**: 337-347.
- Cook, P. G. and D. K. Solomon (1995). "Transport of atmospheric trace gases to the water table : implication for groundwater dating with chlorofluorocarbons and krypton 85." Water Resources Research **31**(2): 263-270.
- Cook, P. G. and D. K. Solomon (1997). "Recent advances in dating young groundwater : chlorofluorocarbons, <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He and <sup>85</sup>Kr." Journal of Hydrology **191**: 245-265.
- Cook, P. G., D. K. Solomon, et al. (1995). "Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow silty sand aquifer." Water Resources Research **31**(3): 425-434.
- Cook, P. G., D. K. Solomon, et al. (1996). "Inferring shallow groundwater flow in saprolite and fractured rock using environmental tracers." Water Resources Research **32**(6): 1501-1509.
- Corcho Alvarado, J. A., R. Purtschert, et al. (2005). "<sup>36</sup>Cl in modern groundwater dated by a multi-tracer approach (<sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He, SF<sub>6</sub>, CFC-12 and <sup>85</sup>Kr): a case study in quaternary sand aquifers in the odense pilot river basin, Denmark." Applied geochemistry **20**: 599-609.

- Cruz, R., V. Bertrand, et al. (2001). "Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi-tool approach." Applied geochemistry **16**: 803-819.
- Cunnold, D. M., P. J. Fraser, et al. (1994). "Global trends and annual releases of CCl<sub>3</sub>F and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> estimated from ALE/GAGE/AGAGE and other measurements from July 1978 to June 1991." Journal of Geophysical Research **99**: 1107-1126.
- Darcel, C. (2003). Corrélation dans les réseaux de fractures : caractérisation et conséquences sur les propriétés hydrauliques - Thèse de 3ème cycle. Rennes.
- de Dreuzy, J. R. (2000). Analyse des propriétés hydrauliques des réseaux de fractures : discussion des modèles d'écoulement compatibles avec les principales propriétés géométriques - thèse de 3ème cycle. Rennes.
- de Marsily, G. (1985). Flow and transport in fractured rocks: connectivity and scale effect. Proc. hydrogeology of rocks of low permeability, Tucson.
- de Marsily, G. (1994). Hydrogéologie : Comprendre et estimer les écoulements souterrains et le transport de polluants. Paris, Ecole des mines de Paris.
- Devlin, J. F., R. Eedy, et al. (2000). "The effect of electron donor and granular iron on nitrate transformation rates in sediment from a municipal water supply aquifer." Journal of Contaminant Hydrology **46**: 81-97.
- Dia, A., G. Gruau, et al. (2000). "The distribution of rare earth elements in groundwaters : assessing the role of source rock composition, redox changes and colloidal particles." Geochimica et Cosmochimica Acta **64**(24): 4131-4151.
- Diren (2001). Qualité des cours d'eau en Bretagne, Bretagne environnement.
- Dirk, P. and D. Davies. (2005). "in Fighting bacteria with inside information, K. Dalke, web article." from [http://www.genomenewsnetwork.org/articles/06\\_02/biofilms\\_image1.shtml](http://www.genomenewsnetwork.org/articles/06_02/biofilms_image1.shtml).
- Dunkle, S. A., L. N. Plummer, et al. (1993). "Chlorofluorocarbons (CCl<sub>3</sub>F and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) as dating tools and hydrologic tracers in shallow groundwater of the Delmarva Peninsula, atlantic coastal plain, United States." Water Resources Research **29**(12): 3837-3860.
- Durand, V. (2005). Recherche multidisciplinaire pour caractériser deux aquifères fracturés : les eaux minérales de Plancoët en contexte métamorphique, et de Quézac en milieu carbonaté. Sciences de la Terre, Université de Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Edmunds, W. M., R. L. F. Kay, et al. (1985). "Origin of saline groundwaters in the Carnmellis granite (Cornwall, England): natural processes and reaction during hot dry rock reservoir circulation." Chemical Geology **49**: 287-301.
- Ekwurzel, B., P. Schlosser, et al. (1994). "Dating of shallow groundwater : comparison of the transient tracers <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He, chlorofluorocarbons, and <sup>85</sup>Kr." Water Resources Research **30**(6): 1693-1708.
- Elkins, J. W., T. M. Thompson, et al. (1993). "Decrease in the growth rates of atmospheric chlorofluorocarbons 11 and 12." Nature **364**: 780-783.
- Emmermann, R. and J. Lautejung (1997). "The German continental deep drilling program KTB." Journal of Geophysical Research **102**: 18179-18201.
- Engesgaard, P., A. L. Højberg, et al. (2004). "Transport and time lag of chlorofluorocarbon gases in the unsaturated zone, Rabis Creek, Denmark." Vadoze Zone Journal **3**: 1249-1261.
- Fagel, N. (2005). "Chimie des sédiments et des eaux interstitielles, Chapitre II - Séquence diagénétique." cours en ligne, from [www.ulg.ac.be/urap/enseignement.htm](http://www.ulg.ac.be/urap/enseignement.htm).
- Farman, J. C., B. G. Gardiner, et al. (1985). "Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction." Nature **315**: 207-210.
- Fauville, A., B. Mayer, et al. (2004). "Chemical and isotopic evidence for accelerated bacterial sulfate reduction in acid mining lakes after addition of organic carbon : laboratory batch experiment." Chemical Geology **204**: 325-344.



- Fazzolari, E., A. Mariotti, et al. (1990). "Dissimilatory ammonia production vs. denitrification in vitro and inoculated agricultural soil samples." Canadian Journal of Microbiology **36**: 786-793.
- Feast, N. A., K. M. Hiscock, et al. (1997). "Controls on stable isotope profiles in the Chalk aquifer of north-east Norfolk, UK, with special reference to dissolved sulphate." Applied geochemistry **12**(6): 803-812.
- Fisher, D. A. and P. Midgley (1993). "The production and release to the atmosphere of CFCs 113, 114 and 115." Atmospheric Environment **27A**(2): 271-276.
- Fisher, R. A. and F. Yates (1938). Statistical tables for biological, agricultural, and medical research. Edinburgh, Oliver and Boyd.
- Fontes, J. C., D. Louvat, et al. (1989). Some constraints on geochemistry and environmental isotopes for the study of low fracture flows in crystalline rocks. Isotopes techniques in the study of the hydrology of fractured and fissured rocks. IAEA. Vienna: 29-67.
- Frederikson, J. K. and J. C. Onsott (1996). "Microbes deep inside the earth." Scientific American **275**: 42-47.
- Frind, E. O., W. H. M. Duynisveld, et al. (1990). "Modeling of multicomponent transport with microbial transformation in groundwater: the Furberg case." Water Resources Research **26**(8): 1707-1719.
- Gamble, T. N., M. R. Betlach, et al. (1977). "Numerically dominant denitrifying bacteria from world soils." Applied And Environmental microbiology **33**: 926-939.
- Gascoyne, M. (2004). "Hydrogeochemistry, groundwater ages and sources of salt in a granitic batholith on the Canadian Shield, southeastern Manitoba." Applied geochemistry **19**: 519-560.
- Geoarmor (2000). Etude hydrogéologique : relation captage/ruisseau de Quincampoix, SIAEP de la région nord de Rennes: BL/ GG-GR/00R1839.
- Geoarmor (2002). Etude de l'origine des chlorures présents dans l'eau du forage. Betton, SIAEP de la Région Nord de Rennes: GG-FD/R2550.
- Gibs, J. and T. E. Imbrigiotta (1990). "Well-purging criteria for sampling purgeable organic compounds." Ground Water **28**(1): 68-78.
- Glynn, P. D. and L. N. Plummer (2005). "Geochemistry and the understanding of groundwater systems." Hydrogeology Journal **13**: 263-287.
- Goody, D. C., J. W. Clay, et al. (2002). "Redox-driven changes in porewater chemistry in the unsaturated zone of the chalk aquifer beneath online cattle slurry lagoons." Applied geochemistry **17**: 903-921.
- Gouze, P., C. Noiriél, et al. (2003). "X-ray tomography characterization of fracture surfaces during dissolution." Geophysical Research Letters **30**(5): 1267, doi: 1029/2002GL016755.
- Grasby, S. E., I. Hutcheon, et al. (1997). "Application of the stable isotope composition of SO<sub>4</sub> to tracing anomalous TDS in Nose Creek, southern Alberta, Canada." Applied geochemistry **12**(5): 567-575.
- Grimaldi, C., V. Viaud, et al. (2004). "Stream nitrate variation explained by ground water head fluctuation in a pyrite-bearing aquifer." Journal of Environmental Quality **33**: 994-1001.
- Grisak, G. E. and J. F. Pickens (1980). "Solute transport through fractured media, Part I: the effect of matrix diffusion." Water Resources Research **16**: 719-730.
- Guillocheau, F., N. Brault, et al. (2003). "Histoire géologique du massif armoricain depuis 140 MA (Crétacé-Actuel)." Bulletin Inf. Géol. Bass. Paris **40**(1): 13-28.
- Happell, J. D., R. M. Price, et al. (2003). "Evidence for the removal of CFC-11, CFC-12, and CFC-113 at the groundwater-surface water interface in the Everglades." Journal of Hydrology **279**(1-4): 94-105.

- Harris, C. R. (1964). "Influence of soil type and soil moisture on the toxicity of insecticides in soils to insects." Nature **202**: 724.
- Harvey, R. W. and L. B. Barber (1992). "Association of free-living bacteria and dissolved organic compounds in a plume of contaminated groundwater." Journal of Contaminant Hydrology **9**: 91-103.
- Heaton, T. H. E. and J. C. Vogel (1981). "'Excess air' in groundwater." Journal of Hydrology **50**: 201-216.
- Hendry, M. J., H. R. Krouse, et al. (1989). "Interpretation of oxygen and sulfur isotopes from dissolved sulfates in tills of southern Alberta, Canada." Water Resources Research **25**(3): 567-572.
- Hinton, M. J., S. L. Schiff, et al. (1994). "Examining the contribution of glacial till water to storm runoff using two and three component hydrograph separations." Water Resources Research **30**: 983-993.
- Ho, D. T., P. Schlosser, et al. (1998). "Variability in Atmospheric Chlorofluorocarbons (CCl<sub>3</sub>F and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) near a Large Urban Area: Implications for Groundwater Dating." Environmental Science and Technology **32**(16): 2377-2382.
- Hofer, M. and D. M. Imboden (1998). "Simultaneous determination of CFC-11, CFC-12, N<sub>2</sub>, and Ar in water." Analytical Chemistry **70**: 724-729.
- Höhener, P., D. Werner, et al. (2003). "Worldwide occurrence and fate of chlorofluorocarbons in groundwater." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **33**(1): 1-29.
- INRS. (2000). "Fiche toxicologique de l'hexafluorure de soufre." 2005, from <http://www.inrs.fr/>.
- Jean-Baptiste, P., F. Mantsi, et al. (1992). "Design and performance of a mass spectrometric facility for measuring helium isotopes in natural waters and for low-level tritium determination by the <sup>3</sup>He ingrowth method." App. Radiat. Isot. **43**(7): 881-891.
- Jean-Baptiste, P., M. J. Messias, et al. (1994). "A simple copper-tube sampler for collecting and storing seawater for post-cruise CFC measurements." Deep-Sea Research Part I **41**(9): 1361-1372.
- Johnston, C. T., P. G. Cook, et al. (1998). "Ground water age and nitrate distribution within a glacial aquifer beneath a thick unsaturated zone." Ground Water **36**(1): 171-180.
- Kappelmeyer, O., A. Gerard, et al. (1991). "European HDR project at Soultz-sous-Forêts: general presentation." Geotherm. Sci. and Tech. **2**: 263-289.
- Katz, B. G. (2004). "Sources of nitrate contamination and age of water in large karstic springs of Florida." Environmental Geology **46**(6-7): 689-706.
- Katz, B. G., J. K. Böhlke, et al. (2001). "Timescales for nitrate contamination of spring waters, northern Florida." Chemical Geology **179**: 167-186.
- Katz, B. G., A. R. Chelette, et al. (2004). "Use of chemical and isotopic tracers to assess nitrate contamination and ground-water age, Woodville Karst Plain, USA." Journal of Hydrology **289**(1-4): 36-61.
- Katz, B. G., T. M. Lee, et al. (1995). "Chemical evolution of groundwater near a sinkhole lake, northern Florida : 1. Flow patterns, age of groundwater, and influence of lake water leakage." Water Resources Research **31**(6): 1549-1564.
- Kelly, W. R. (1997). "Heterogeneities in ground-water geochemistry in a sand aquifer beneath and irrigated field." Journal of Hydrology **198**: 15-176.
- Kendall, C. and E. A. Caldwell (1998). Fundamentals of isotope geochemistry. Isotope tracers in catchment hydrology. C. Kendall and J. J. McDonnell. Amsterdam, Elsevier Science B. V.: 51-86.

- Khalil, M. A. K. and R. A. Rasmussen (1989). "The potential of soils as a sink of chlorofluorocarbons and other man-made chlorocarbons." Geophysical Research Letters **16**(7): 679-682.
- Kilchmann, S., H. N. Waber, et al. (2004). "Natural tracers in recent groundwaters from different alpine aquifers." Hydrogeology Journal **12**: 643-661.
- Kipfer, R. (2002). "Eléments conservatifs vers de nouveaux horizons." EAWAG News **52**(f): 20-21.
- Klump, S., Y. Tomonaga, et al. (2005). "Field experiment to trace gas exchange and excess air formation in the quasi saturated zone under natural conditions." Geophysical Research Abstracts **7**: 01085- EGU 2005 -.
- Knowles, R. (1982). "Denitrification." Microbiological Reviews **46**(1): 43-70.
- Kölle, W., O. Strebel, et al. (1985). "Formation of sulphate by microbial denitrification in a reducing aquifer." Water Supply **3**: 35-40.
- Korom, S. F. (1992). "Natural denitrification in the saturated zone - A review." Water Resources Research **28**(6): 1657-1668.
- Krasny, J. and Z. Hrkál (2003). Preface. International conference on groundwater in fractured rocks - Proceedings, Prague, Czech Republic- 15-19.9.2003, Unesco.
- Krouse, H. R. and V. A. Grinenko (1991). Stable isotopes: Natural and anthropogenic sulfur in the environment. Chichester, John Wiley and sons.
- Krouse, H. R. and B. Mayer (2000). Sulfur and oxygen isotopes in sulfate. Environmental tracers in subsurface hydrology. P. G. Cook and A. L. Herczeg. Norwell, Kluwer Academic Publisher: 195-232.
- Krumholz, L. R. (2000). "Microbial community in deep surface." Hydrogeology Journal **8**: 4-10.
- Kullerød, K. (2000). Occurrence and origin of Cl-rich amphibole and biotite in the Earth's crust - implication for fluid composition and evolution. Hydrogeology of crystalline rocks. I. Stöber and K. Bucher. Dordrecht, the Netherlands, Kluwer academic publisher: 205-225.
- Labasque, T. (2006). Analyse des CFC dans les eaux souterraines. Rennes, Géosciences Rennes, Cahiers techniques de Géosciences Rennes.
- Laperrousaz, P., V. V. d. Vos, et al. (1997). "Dépollution de l'eau, faut-il dépenser plus?" L'événement du jeudi **2580**: 18-20.
- Le Borgne, T., O. Bour, et al. (2004). "Equivalent mean flow models for fracture aquifers : insights from a pumping tests scaling interpretation." Water Resources Research **40**: W03512, doi : 10.1029/2003WR002436.
- Lee, B.-S., J. L. Bullister, et al. (1999). "Chlorofluorocarbon CFC-11 and carbon tetrachloride removal in Saanich Inlet, an intermittently anoxic basin." Marine Chemistry **66**: 171-185.
- Lefebvre, S. (2003). Interface eau-sédiments des cours d'eau en région agricole : rôle dans les cycles biogéochimiques. Thèse de 2ème Cycle, département des Sciences de la vie. Rennes, Université Rennes 1: 288.
- Legout, C. (2005). Etude des mécanismes hydrogéologiques et biogéochimiques de la recharge des nappes libres, Géosciences Rennes.
- Legout, C., J. Molénat, et al. (in prep). "Solute transport in soil and weathered granite with fluctuating water table."
- Legout, C., J. Molénat, et al. (in press). "Investigation of biogeochemical activities in the soil and unsaturated zone of weathered granite." Biogeochemistry.
- Lehman, B. E., S. N. Davis, et al. (1993). "Atmospheric and subsurface sources of stable and radioactive nuclides used for groundwater dating." Water Resources Research **29**(7): 2027-2040.

- Lenczewski, M., P. Jardin, et al. (2003). "Natural attenuation of trichloroethylene in fractured shale bedrock." Journal of Contaminant Hydrology **64**(3-4): 151-168.
- LeRoux-Roignant, M.-C. (2004). Etude de la géologie, de l'hydrogéologie et de la qualité des eaux d'un site localisé à Hanvec (29). Brest, UBO.
- Lin, C. K., Y. Katayama, et al. (2003). "The characteristics of the bacterial community structure and population dynamics for phosphorus removal in SBR activated sludge processes." Water Research **37**: 2944-2952.
- Lith'eau (2004). Sondage de reconnaissance : foration et équipement et essais de pompage (S2), Syndicat des eaux du Cranou.
- Little, B. J., P. A. Wagner, et al. (1997). Spatial relationships between bacteria and mineral surfaces. Geomicrobiology: interaction between microbes and minerals. J. F. Banfield and K. H. Nealson. Washington, Mineralogical society of America. **35**: 5-31.
- Liu, L. H. and A. Koenig (2002). "Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: batch experiments." Process Biochemistry **37**: 885-893.
- Lloyd, R. M. (1968). "Oxygen-18 behavior in the sulfate-water system." Journal of Geophysical Research **73**(6099-6110).
- Lovelock, J. E., R. J. Maggs, et al. (1973). "Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic." Nature **241**: 194-196.
- Lovley, D. R., F. H. Chapelle, et al. (1994). "Use of dissolved H<sub>2</sub> concentration to determine distribution of microbially catalyzed redox reactions in anoxic groundwater." Environmental Science & Technology **21**: 1210-1255.
- Lovley, D. R. and J. C. Woodward (1992). "Consumption of freons CFC-11 and CFC-12 by anaerobic sediments and soil." Environmental Science & Technology **26**: 925-929.
- Lu, F. H., W. J. Meyers, et al. (2001). "S and O (SO<sub>4</sub>) isotopes, simultaneous modeling, and environmental significance of the Nijar messinian gypsum, Spain." Geochimica Et Cosmochimica Acta **65**(18): 3081-3092.
- Lucas, L. L. and M. P. Unterwieser (2000). "Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium." Journal of research of the national institute of standards and technology **105**: 541-549.
- Lyons, W. B., C. L. Zhang, et al. (2003). "Editorial. Introduction: Isotopic records of microbially mediated processes." Chemical Geology **195**: 1-4.
- MacDonald, A. M., W. G. Darling, et al. (2003). "Identifying trends in groundwater quality using residence time indicators: an example from the Permian aquifer of Dumfries, Scotland." Hydrogeology Journal **11**: 504-517.
- Maiss, M. and C. A. M. Brenninkmeijer (1998). "Atmospheric SF<sub>6</sub>: Trends, sources and prospects." Environmental Science & Technology **32**: 3077-3086.
- Maiss, M., L. P. Steele, et al. (1996). "Sulfur hexafluoride - a powerful new atmospheric tracer." Atmospheric Environment **30**(10/11): 1621-1629.
- Mamyrin, B. A. and I. N. Tolstikhin (1984). Helium isotopes in nature. Amsterdam, Elsevier.
- Mandernack, K. W., L. Lynch, et al. (2000). "Sulfur cycling in wetland peat of the New Jersey Pinelands and its effect on stream water chemistry." Geochimica Et Cosmochimica Acta **64**(23): 3949.
- Maréchal, J.-C., R. Wyns, et al. (2003). "Anisotropie verticale de la perméabilité de l'horizon fissuré des aquifères de socle : concordance avec la structure géologique des profils d'altération." C. R. Géosciences **335**: 451-460.
- Margat, J. (1980). Carte hydrogéologique de la France à l'échelle 1/1500 000 - Systèmes aquifères. Marseille, BRGM.
- Mariotti, A. (1986). "La dénitrification dans les eaux souterraines, principes et méthodes de son identification: une revue." Journal of Hydrology **88**(1-2): 1-23.

- Marshall, T. J. and J. W. Holmes (1988). Soil physics. Cambridge, Cambridge university press.
- Martin, C. (2003). Mécanismes hydrologiques et hydrochimiques impliqués dans les variations saisonnières des teneurs en nitrates dans les bassins versants agricoles. Approche expérimentale et modélisation. Rennes, université de Rennes 1.
- Martin, C., L. Aquilina, et al. (2004). "Seasonal and interannual variation of nitrate and chloride in stream water related to spatial and temporal patterns of groundwater concentrations in agricultural catchments." Hydrological Processes **18**: 1237-1254.
- Massmann, G., A. Pekdeger, et al. (2004). "Redox processes in the Oderbruch polder groundwater flow system in Germany." Applied geochemistry **19**(6): 863-886.
- Matias, P. M., I. A. C. Pereira, et al. (2005). "Sulfate respiration from hydrogen in *Desulfovibrio* bacteria: a structural biology overview." Progress in biophysics and molecular bioogy **89**: 292-329.
- Mayer, B., P. Fritz, et al. (1995). "The use of stable sulfur and oxygen isotope ratios for interpreting the mobility of sulfate in aerobic forest soils." Applied geochemistry **10**: 161-173.
- Mazurek, M. (2000). Geological and hydraulic properties of water conducting features in crystalline rocks. Hydrogeology of crystalline rocks. I. Stober and K. Bucher. Dordrecht, the Netherlands, Kluwer academic publishers: 3-26.
- Mazurek, M., A. Gautschi, et al. (2000). The role of water-conducting features in the swiss concept for the disposal of high-level radioactive waste. Hydrogeology of crystalline rocks. I. Stober and K. Bucher. Dordrecht, The Netherlands, Kluwer academic publisher: 105-125.
- Mazurek, M., W. Russel Alexander, et al. (1996). "Contaminant retardation in fractured shales: matrix diffusion and redox front entrapment." Journal of Contaminant Hydrology **21**(1-4): 71-84.
- McCarthy, K. A. and R. L. Johnson (1993). "Transport of volatile organic compounds across the capillary fringe." Water Resources Research **29**(6): 1675-1684.
- McCulloch, A. (1999). "CFC and Halon replacements in the environment." Journal of Fluorine Chemistry **100**: 163-173.
- McCulloch, A., P. Ashford, et al. (2001). "Historic emissions of fluorotrichlorometane (CFC-11) based on a market survey." Atmospheric Environment **35**: 4387-4397.
- McCulloch, A. and P. M. Midgley (1998). "Estimated historic emissions of fluorocarbons from the European Union." Atmospheric Environment **32**(9): 1571-1580.
- McGuire, K. J., J. J. McDonnell, et al. (2005). "The role of topography on catchment-scale water residence time." Water Resources Research **41**: W05002, doi: 10.1029/2004WR003657.
- McQuarrie, K. T. B. and K. U. Mayer (in press). "Reactive transport modeling in fractured rock: A state-of-the-science review." Earth Science Review: doi: 10.1016/J.earscirev.2005.07.003.
- Menesguen, A. and J.-Y. Piriou (1995). "Nitrogen loadings and macroalgal (*Ulva* sp.) mass accumulation in Brittany (France)." Ophelia **42**: 227-237.
- Mercury, L., M. Azaroual, et al. (2003). "Thermodynamic properties of solutions in metastable systems under negative or positive pressure." Geochimica Et Cosmochimica Acta **67**(10): 1769-1785.
- Mercury, L. and Y. Tardy (2001). "Negative pressure of stretched liquid water. Geochemistry of soil capillaries." Geochimica Et Cosmochimica Acta **65**(20): 3391-3408.
- Metcalfe, R., P. J. Hooker, et al. (1998). Dating quaternary groundwater flow events : a review of available methods and their application. Dating and duration of fluid flow and fluid rock interaction. J. Parnell. London, Geological Society. **144**: 233-260.

- Midgley, P. (1997). "New directions: HCFCs and HFCs: Halocarbon replacements for CFCs." Atmospheric Environment **31**(7): 1096-1097.
- Migdisov, A. A., A. B. Ronov, et al. (1983). The sulfur cycle in the lithosphere. The global biogeochemical sulfur cycle. M. V. Ivanov and J. R. Freney. Chichester, John Wiley & Sons. **Scope 19**: 25-95.
- Mitchell, M. J., H. R. Krouse, et al. (1998). Use of stable isotopes in evaluating sulfur biogeochemistry of forested ecosystems. Isotopes tracers in catchment hydrology. C. Kendall and J. J. McDonnell. Amsterdam, Elsevier: 489-518.
- Modica, E., H. T. Buxton, et al. (1998). "Evaluating the source and residence times of groundwater seepage to streams, New Jersey Coastal plain." Water Resources Research **34**(11): 2797-2810.
- Molénat, J. (1999). Rôle de la nappe sur les transferts d'eau et de nitrate dans un bassin versant agricole. Etude expérimentale et modélisation. Rennes, Université de Rennes 1.
- Molénat, J., P. Durand, et al. (2002). "Mechanisms of nitrate transfer from soil to stream in an agricultural watershed of French Brittany." Water Air and Soil Pollution **133**(1-4): 161-183.
- Molénat, J. and C. Gascuel Odoux (2002). "Modelling flow and nitrate transport in groundwater for the prediction of water travel times and of consequences of land use evolution on water chemistry." Hydrological Processes **16**: 479-492.
- Molina, M. J. and F. S. Rowland (1974). "Stratospheric sink for chlorofluoromethanes : chlorine atom-catalysed destruction of ozone." Nature **249**: 810-812.
- Moncaster, S. J., S. H. Bottrell, et al. (2000). "Migration and attenuation of agrochemical pollutants: insights from isotopic analysis of groundwater sulphate." Journal of Contaminant Hydrology **43**(2): 147-163.
- Montoroi, J.-P., H. Robain, et al. (2001). Analyse d'un réseau piezométrique par imagerie électrique multi-électrodes (Bassin versant de Kerbernez, Bretagne). 3ème colloque GEOFCAN, Orléans.
- Montzka, S. A., R. C. Myers, et al. (1994). "Early trends in the global tropospheric abundance of hydrofluorocarbon-141b and 142b." Geophysical Research Letters **21**(23): 2483-2486.
- Moon, H. S., K.-H. Ahn, et al. (2004). "Use of autotrophic sulfur-oxidizers to remove nitrate from bank filtrate in a permable reactive barrier system." Environmental pollution **129**: 499-507.
- Moreno-Vivian, C. and S. J. Ferguson (1998). "Definition and distinction between assimilatory, dissimilatory and respiratory pathways." Molecular Microbiology **29**: 664-666.
- Morzadec-Kerfourn, M. T. (1997). "Dinoflagellate cysts and the paleoenvironment of Late-Pleistocene deposits of Brittany, North-West France." Quaternary Science Reviews **16**: 883-898.
- Murray, R. E. and R. Knowles (2003). "Production of NO and N<sub>2</sub>O in the presence of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> by soil slurries and batch cultures of denitrifying bacteria." Soil Biology and Biochemistry **35**: 115-1122.
- Nealson, K. H. and D. A. Stahl (1997). Microorganisms and biogeochemical cycles: what can we learn from the layered microbial community. Geomicrobiology: interaction between microbes and minerals. J. F. Banfield and K. H. Nealson. Washington, Mineralogical society of America. **35**: 5-31.
- Négrel, P. and H. Pauwels (2004). "Interaction between Different Groundwaters in Brittany Catchments (France): Characterizing Multiple Sources through Strontium- and Sulphur Isotope Tracing." Water Air and Soil Pollution **151**: 261-285.

- Neretnieks, I. (1980). "Diffusion in the rock matrix: an important factor in radionuclide migration." Journal of Geophysical Research **85**(B8): 4379-4397.
- Neretnieks, I. (1993). Solute transport in fractured rocks -Applications to radionuclide waste repositories. Flow and contaminant transport in fractured rocks. J. Bear, C.-F. Tsang and G. de Marsily. San Diego, Academic Press: 39-127.
- Neuman, S. P. (2005). "Trends, prospects and challenges in quantifying flow and transport through fractured rocks." Hydrogeology Journal **13**: 124-147.
- Nkotagu, H. (1996). "The groundwater geochemistry in a semi-arid, fractured crystalline basement area of Dodoma, Tanzania." Journal of African Earth Sciences **23**(4): 593-605.
- Nkotagu, H. (1996). "Origins of high nitrate in groundwater in Tanzania." Journal of African Earth Sciences **22**(4): 471-478.
- Nordstrom, D. K., J. N. Andrews, et al. (1985). Hydrogeological and hydrogeochemical investigations in Boreholes - Final report of the phase I geochemical investigation of the Stripa groundwaters. Stockholm: Technical Report STRIPA project, 85-06.
- Nordstrom, D. K., S. Lindblom, et al. (1989). "Fluid inclusion in the Stripa granite and their possible influence on the groundwater chemistry." Geochimica et Cosmochimica Acta **53**(8): 1741-1755.
- Nordstrom, D. K. and G. Southam (1997). Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. Geomicrobiology : interactions between microbes and minerals. J. F. Banfield and K. H. Nealson. Washington, The mineralogical society of america. **35**: 361-390.
- Novak, M., F. Buzek, et al. (2003). "Similarity between C, N and S stable isotope profiles in european spruce forest soils: implication for the use of  $\delta^{34}\text{S}$  as a tracer." Applied geochemistry **18**: 765-779.
- Nriagu, J. O., C. E. Rees, et al. (1991). Chapter 6 : Hydrosphere. Stable isotopes: natural and anthropogenic sulfur in the environment. H. R. Krouse and V. A. Grinenko. Chichester, John Wiley and sons. **43**: 177-265.
- Odling, N. E. (1997). "Scaling and connectivity of joint systems in sandstones from western Norway." J. Struct. Geol. **19**(10): 1257-1271.
- Olav Sliemers, A., N. Derwort, et al. (2002). "Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor." Water Research **36**: 2475-2482.
- Olsson, O. (1992). Site characterization and validation- Final Report, Stripa Project 92-22. Uppsala, Contrera AB.
- Oster, H., C. Sonntag, et al. (1996). "Groundwater age dating with chlorofluorocarbons." Water Resources Research **32**(10): 2989-3001.
- Otero, N. and R. Soler (2002). "Sulphur isotopes as tracers of the influence of potash mining in groundwater salinisation in the Llobregat Basin (NE Spain)." Water Research **36**(16): 3989-4000.
- Panaget, T. (2004). Les eaux souterraines destinées à la potabilisation en Bretagne. Les eaux souterraines en Bretagne. VIIème colloque régional.
- Paul, E. A. and F. E. Clark (1989). Soil microbiology and biochemistry. San Diego, Academic Press.
- Pauwels, H., J. C. Foucher, et al. (2000). "Denitrification and mixing in a schist aquifer: influence on water chemistry and isotopes." Chemical Geology **168**(3-4): 307-324.
- Pauwels, H., C. Fouillac, et al. (1993). "Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the Upper Rhine Graben: Origin of compounds and water rock interaction." Geochimica Et Cosmochimica Acta **57**: 2737-279.
- Pauwels, H., W. Kloppmann, et al. (1998). "Field tracer test for denitrification in a pyrite-bearing schist aquifer." Applied geochemistry **13**(6): 767-778.

- Pauwels, H., P. Lachassagne, et al. (2001). "Temporal variability of nitrate concentration in a schist aquifer and transfer to surface waters." Applied geochemistry **16**(6): 583-596.
- Pearson, F. J. and C. T. Rightmire (1980). Chapter 6 : Sulfur and oxygen isotopes in aqueous sulfur compounds. Handbook on environmental isotope geochemistry. P. Fritz and J. C. Fontes. Amsterdam, Elsevier: 227-258.
- Pedersen, K. (1997). "Microbial life in deep granitic rocks." FEMS Microbiology Reviews **20**: 399-414.
- Pedersen, K. (1999). "Subterranean microorganisms and radioactive waste disposal in Sweden." Engineering Geology **52**: 163-176.
- Pelmont, J. (1993). Bactéries et environnement. Grenoble, EDP Sciences.
- Peters, S. C. and J. D. Blum (2003). "The source and transport of arsenic in a bedrock aquifer, New Hampshire, USA." Applied geochemistry **18**: 173-1787.
- Petitjean, P., O. Henin, et al. (2004). Dosage du carbone organique dissous dans les eaux douces naturelles. Intérêt, principe, mise en oeuvre et précautions opératoires. Rennes, Geosciences Rennes.
- Philippot, L. and S. Hallin (2005). "Finding the missing link between diversity and activity using denitrifying bacteria as a model functional community." Current Opinion in Microbiology **8**: 234-239.
- Pint, C. D., R. J. Hunt, et al. (2003). "Flowpath delineation and groundwater age, Allequash Basin, Wisconsin." Ground Water **41**(7): 895-902.
- Plosz, B. G., A. Jobbagy, et al. (2003). "Factors influencing deterioration of denitrification by oxygen entering an anoxic reactor through the surface." Water Research **37**: 853-863.
- Plummer, L. N., E. Busenberg, et al. (2001). "Groundwater residence times in Shenandoah National Park, Blue Ridge Mountains, Virginia, USA: a multi-tracer approach." Chemical Geology **179**: 93-111.
- Plummer, L. N., E. Busenberg, et al. (1998). "Flow of river water into a karstic limestone aquifer—2. Dating the young fraction in groundwater mixtures in the Upper Floridan aquifer near Valdosta, Georgia." Applied geochemistry **13**(8): 1017-1043.
- Plummer, L. N. and L. C. Friedman (1999). "Tracing and dating young ground water." USGS Fact Sheet **134-99**.
- Plummer, L. N., D. L. Parkhurst, et al. (1983). "Development of reaction models for ground-water systems." Geochimica Et Cosmochimica Acta **47**: 665-686.
- Plummer, L. N., M. G. Ruper, et al. (2000). "Age of irrigation water in ground water from the eastern snake river plain aquifer, southcentral Idaho." Ground Water **38**: 264-283.
- Polak, A., A. S. Grader, et al. (2003). "Chemical diffusion between a fracture and the surrounding matrix: measurement by computed tomography and modeling." Water Resources Research **39**(4): doi: 10.1029/2001WR000813.
- Postma, D., C. Boesen, et al. (1991). "Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling." Water Resour. Research **27-8**: 2027-2045.
- Prinn, R. G., R. F. Weiss, et al. (1999). "Advanced global atmospheric gases experiment (AGAGE)." CMDL Summary report **25**.
- Prinn, R. G., R. F. Weiss, et al. (2000). "A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE." Journal of Geophysical Research **105**(D14): 17751-17792.
- Pruvost, J., O. Connan, et al. (1999). "A sampling device for collection and analysis of volatile halocarbons in coastal and oceanic water." The analyst **124**: 1389-1394.
- Puckett, L. J. and K. Cowdery (2002). "Transport and Fate of Nitrate in a Glacial Outwash Aquifer in Relation to Ground Water Age, Land Use Practices, and Redox Processes." Journal of Environmental Quality **31**(3): 782-796.



- Rabemanana, V., S. Violette, et al. (2005). "Origin of the high variability of water mineral content in the bedrock aquifers of southern Madagascar." Journal of Hydrology **310**: 143-156.
- Rademacher, L. K., J. F. Clark, et al. (2003). "Groundwater residence times and flow paths in fractured rock determined using environmental tracers in the mission tunnel; Santa Barbara County, California, USA." Environmental Geology **43**(5): 557-567.
- Ramanathan, V. (1975). "Greenhouse effect due to chlorofluorocarbons : climatic implications." Science **190**: 50-52.
- Randall, J. H. and T. R. Schultz (1976). "Chlorofluorocarbons as hydrologic tracers: a new technology." Hydrology Water Resources Arizona Southwest **6**: 189-195.
- Rees, C. E., G. J. Jenkins, et al. (1978). "The sulfur isotopic composition of ocean water sulfate." Geochimica Et Cosmochimica Acta **42**: 377-381.
- Reilly, T. E., L. N. Plummer, et al. (1994). "The use of simulation and multiple tracers to quantify groundwater flow in a shallow aquifer." Water Resources Research **30**: 421-433.
- Revsbech, N. P., J. P. Jacobsen, et al. (2005). "Nitrogen transformations in microenvironments of river beds and riparian zones." Ecological Engineering **24**(5): 447-455.
- Reyes-Avila, J., E. Razo-Flores, et al. (2004). "Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification." Water Research **38**: 3313-3321.
- Reynolds, G. W., J. T. Hoff, et al. (1990). "Sampling bias caused by materials used to monitor halocarbons in groundwater." Environmental Science & Technology **24**: 135-142.
- Röling, W. F. M., B. M. Van Breukelen, et al. (2001). "relationships between microbial community structure and hydrochemistry in a landfill leachate-polluted aquifer." Applied And Environmental microbiology **67**(10): 4619-4629, doi: 10.1128/AEM.67.10.4619-4629.
- Rowe, G. L., S. D. Shapiro, et al. (1999). "Use of environmental tracers to evaluate groundwater age and water quality trends in a buried-valley aquifer, Dayton area, southwestern Ohio." US Geological Survey Water Resources INvestigation **99-4113**.
- Rusch, G. M. (1991). "toxicity studies with new refrigerant gases." Toxicologist **11**: 102.
- Russel, A. D. and G. M. Thompson (1983). "Mechanisms leading to enrichment of the atmospheric fluorocarbons CCl<sub>3</sub>F and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> in groundwater." Water Resources Research **19**(1): 57-60.
- Ryu, J.-H., R. A. Dahlgren, et al. (2004). "Characterization of redox processes in shallow groundwater of Owens Dry Lake, California." Environmental Science & Technology **38**: 5950-5957.
- Saiki, R. K., D. H. Gelfand, et al. (1988). "Primer-directed enzymatic amplification of DNA with a thermostable DNA polymerase." Science **239**: 487-491.
- Schlosser, P., M. Stute, et al. (1988). "Tritium/3He dating of shallow groundwater." Earth and Planetary Science Letters **89**: 353-362.
- Schlosser, P., M. Stute, et al. (1989). "Tritogenic 3He in shallow groundwater." Earth and Planetary Science Letters **94**: 245-256.
- Schramm, A. (2003). "In situ analysis of structure and activity of the nitrifying community in biofilms, aggregates and sediments." Geomicrobiology Journal **20**: 313-333, doi: 10.1080/01290450390241026.
- Schueller, S. (2005). Localisation de la déformation et fracturation associée. Etude expérimentale et numérique sur des analogues de la lithosphère continentale, Géosciences Rennes.

- Schulze-Markuch, D. and P. Malik (2000). The scaling of hydraulic properties in granitic rocks. Hydrogeology of crystalline rocks. I. Stober and K. Bucher. Dordrecht, the Netherlands, Kluwer academic publisher: 127-138.
- Schürmann, A., M. H. Schroth, et al. (2003). "Nitrate-consuming processes in a petroleum-contaminated aquifer quantified using push-pull tests combined with  $^{15}\text{N}$  isotope and acetylene-inhibition methods." Journal of Contaminant Hydrology **66**: 59-77.
- Segall, P. and D. Pollard (1983). "Joint formation in granitic rock of the Sierra Nevada." Geol. Soc. Am. Bull. **94**: 563-575.
- Seitzinger, S. P., L. P. Nielsen, et al. (1993). "Denitrification measurement in aquatic sediment: a comparison of three methods." Biogeochemistry **23**: 147-167.
- Semprini, L., G. D. Hopkins, et al. (1992). "In-situ transformation of carbon tetrachloride and other halogenated compounds resulting from biostimulation under anoxic conditions." Environmental Science & Technology **26**: 2454-2461.
- Shapiro, A. M. (2001). "Effective matrix diffusion in kilometer-scale transport in fractured crystalline rock." Water Resources Research **37**(3): 507-522.
- Shapiro, S., P. Schlosser, et al. (1997). "The use of  $^3\text{H}$  and tritiogenic  $^3\text{He}$  to determine CFC degradation and vertical mixing rates in Framvaren Fjord, Norway." Marine Chemistry **59**: 141-157.
- Shapiro, S. D., G. Rowe, et al. (1998). "Tritium-helium 3 dating under complex conditions in hydraulically stressed areas of a buried-valley aquifer." Water Resources Research **34**(5): 1165-1180.
- Sheets, R. A., E. S. Bair, et al. (1998). "Use of  $^3\text{H}/^3\text{He}$  ages to evaluate and improve groundwater flow models in a complex buried-valley aquifer." Water Resources Research **34**(5): 1077-1089.
- Shirai, T. and Y. Makide (1998). "Rapidly increasing concentration of CFC alternatives (HFC-134a, HCFC-141b, and HCFC-142b) in the atmosphere as observed in Hokkaido and Antarctica." Chemistry letters: 357-358.
- Sklash, M. G. and R. N. Farvolden (1979). "The role of groundwater in storm runoff." Journal of Hydrology **43**(1-4): 45-65.
- Sklash, M. G., R. N. Farvolden, et al. (1976). "A conceptual model of watershed response to rainfall, developed through the use of oxygen-18 as a natural tracer." Canadian Journal of Earth Science **13**: 271-283.
- Solomon, D. K., A. Hunt, et al. (1996). "Source of radiogenic helium 4 in shallow aquifers: Implication for dating young groundwater." Water Resources Research **32**(6): 1805-1813.
- Solomon, D. K., S. L. Schiff, et al. (1993). "A validation of the  $^3\text{H}/^3\text{He}$  method for determining groundwater recharge." Water Resources Research **29**(9): 2951-2962.
- Sonier, D. N., N. L. Duran, et al. (1994). "Dechlorination of trichlorofluoromethane (CFC-11) by sulphate-reducing bacteria from an aquifer contaminated with halogenated aliphatic compounds." Applied And Environmental microbiology **60**: 4567-4572.
- Soonmo, A. and W. S. Gardner (2002). "Dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) as a nitrogen link, versus denitrification as a sink in a shallow estuary (Laguna Madre/ Baffin Bay, Texas)." Mar. Ecol. Prog. Ser. **237**: 41-50.
- Spence, M. J., S. H. Bottrell, et al. (2001). "Isotopic modelling of the significance of bacterial sulphate reduction for phenol attenuation in a contaminated aquifer." Journal of Contaminant Hydrology **53**: 285-304.
- Spence, M. J., S. H. Bottrell, et al. (2005). "Hydrochemical and isotopic effects associated with petroleum fuel biodegradation pathways in a chalk aquifer." Journal of Contaminant Hydrology **79**(1-2): 67-88.
- Sprenst, J. L. (1987). The ecology of the nitrogen cycle. Cambridge.

- Spurlock, F., K. Burow, et al. (2000). "Chlorofluorocarbon dating of herbicide-containing well waters in Fresno and Tulare counties, California." Journal of Environmental Quality **29**(2): 474-483.
- Stahl, D. A. and J. M. Tiedje. (2002). "Microbial ecology and genomics: a crossroad of opportunity." from [www.asmus.org](http://www.asmus.org).
- Stober, I. and K. Bucher (1999). "Deep groundwater in the crystalline basement of the black forest region." Applied geochemistry **14**: 237-254.
- Stober, I. and K. Bucher (2000). Hydraulic properties of the upper continental crust: data from the Urach 3 geothermal well. Hydrogeology of crystalline rocks. I. Stober and K. Bucher. Dordrech, the Netherlands, Kluwer academic publishers: 53-78.
- Stober, I. and K. Bucher (2000). Preface. Hydrogeology of crystalline rocks. I. Stober and K. Bucher. Dordrech, the Netherlands, Kluwer academic publishers: vii-viii.
- Straub, K. L., M. Benz, et al. (1996). "Anaerobic, nitrate-dependant microbial oxidation of ferrous iron." Applied And Environmental microbiology **62**(4): 1458-1460.
- Strauss, H. (1997). "The isotopic composition of sementary sulfur through time." Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. **132**: 97-118.
- Strebel, O., J. Böttcher, et al. (1990). "Use of isotope fractionation of sulfate-sulfur and sulfate-oxygen to assess bacterial desulfurication in a sandy aquifer." Journal of Hydrology **121**(1-4): 155-172.
- Struckmeier, W. F., W. H. Gilbrich, et al. (2004). Groundwater ressources of the world at the scale 1: 50M, Whymap -Unesco, CGMW and BGR.
- Stumm, W. and J. J. Morgan (1996). Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters. New-York, John Wiley and sons.
- Stute, M. and P. Schlosser (1999). Atmospheric noble gases. Environmental tracers in subsurface hydrology. P. G. Cook and A. L. Herczeg. Amsterdam, Kluwer academic publishing: 349-377.
- Swinnerton, J. W. and V. J. Linnenbom (1967). J. Gas Chromatogr. **A5**: 70.
- Szabo, Z., D. E. Rice, et al. (1996). "Age dating of shallow groundwater with chlorofluorocarbons, tritium/ helium 3, and flow path analysis, southern new jersey coastal plain." Water Resources Research **32**(4): 1023-1038.
- Talbo, H. (1977). L'eau souterraine dans les formations anciennes du massif armoricain : Etat des connaissances. Colloque national : les eaux souterraines et l'approvisionnement en eau en France, Nice.
- Thompson, G. M. and J. M. Hayes (1979). "Trichlorofluoromethane in groundwater - a possible tracer and indicator of groundwater age." Water Resources Research **15**: 547-554.
- Thorstenson, D. C., D. W. Fischer, et al. (1979). "The geochemistry of the fox Hills-Basal Hell Creek aquifer in southwestern North Dakota and northwestern South Dakota." Water Resources Research **15**: 1479-1498.
- Tiedje, J. M. (1988). Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium. Biology of anaerobic microorganisms. A. J. B. Zehnder. New York, John Wiley & Sons: 179-244.
- Tolstikhin, I. N. and I. L. Kamensky (1969). "Determination of the groundwater age by T-3He method." Geochem. Int. **50**(2): 311-316.
- Toran, L. and R. F. Harris (1989). "Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation." Geochimica Et Cosmochimica Acta **53**(9): 2341-2348.
- Touchard, F. (1999). Caractérisation hydrogéologique d'un aquifère en socle fracturé : site de Ploemeur (Morbihan). Sciences de la Terre. Rennes, université de Rennes **1**: 271.

- Trautmann, F., F. Paris, et al. (2000). Carte géologique de la France au 1/50000. Feuille de Rennes n°317. Orléans, BRGM.
- Tsang, C.-F. and I. Neretnieks (1998). "Flow channelling in heterogeneous fractured rocks." Reviews of Geophysics **36**(2): 257-298.
- Upchurch, R. P. (1957). "The influence of soil moisture content on the response of cotton to diuron." Weeds **5**: 112-120.
- Van der Hoven, S. J., D. K. Solomon, et al. (2005). "Natural and temporal variation in groundwater chemistry in fractured, sedimentary rocks: scale and implications for solute transport." Applied geochemistry **20**: 861-873.
- Van Everdingen, R. O. and H. R. Krouse (1985). "Isotope composition of sulphates generated by bacterial and abiological oxidation." Nature **315**: 395-396.
- Vengosh, A. and A. J. Spivack (1999).  $\delta^{11}\text{B}$ , rare earth elements,  $\delta^{37}\text{I}$ ,  $^{32}\text{Si}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{129}\text{I}$ . Environmental tracers in subsurface hydrology. P. G. Cook and A. L. Herczeg. Dordrecht, The Netherlands, Kluwer academic publishers: 479-484.
- Vitoria, L., N. Otero, et al. (2004). "Fertilizer characterization : Isotopic data (N, S, O, C and Sr)." Environmental Science & Technology **38**: 3254-3262.
- Vollmer, M. K. and R. F. Weiss (2002). "Simultaneous determination of sulfur hexafluoride and three chlorofluorocarbons in water and air." Marine Chemistry **78**: 137-148.
- Vos, C. I. (2005). "The future of hydrogeology." Hydrogeology Journal **13**: 1-6.
- Walker, S. J., R. F. Weiss, et al. (2000). "Reconstructed histories of the annual mean atmospheric mole fraction for the halocarbons CFC-11, CFC-12, CFC-113, and carbon tetrachloride." Journal of Geophysical Research **105**(C6): 14285-14296.
- Wang, J.-L. and W.-L. Chen (2001). "Construction and validation of automated purge-and-trap-gas chromatography for the determination of volatile organic compounds." Journal of Chromatography A **927**: 143-154.
- Wanninkhof, R., J. R. Ledwell, et al. (1991). "Analysis of sulfur hexafluoride in seawater." Journal of Geophysical Research **96**(C5): 8733-8740.
- Warner, M. J. and R. F. Weiss (1985). "Solubilities of chlorofluorocarbons 11 et 12 in water and seawater." Deep-Sea Research **32**: 1485-1497.
- Warren, J. E., P. J. Root, et al. (1963). "The behavior of naturally fractured reservoirs." Society of petroleum engineers journal **September**: 245-255.
- Watson, R. T., H. Rodhe, et al. (1990). Greenhouse gases and aerosols. Climate change - the IPCC scientific assesment. J. T. Houghton, G. J. Jenkins and J. J. Ephraums. Cambridge, Cambridge, University Press: 4-40.
- Weber, K. A., F. W. Picardal, et al. (2001). "Microbially catalyzed nitrate-dependant oxidation of biogenic solid-phase Fe(II) compounds." Environmental Science & Technology **35**: 1644-1650.
- Weeks, E. P., D. E. Earp, et al. (1982). "Use of atmospheric fluorocarbons F-11 et F-12 to determine the diffusion parameter of the unsaturated zone in the southern high plains of Texas." Water Resources Research **18**: 1365-1378.
- Weiss, R. F. (1971). "Solubility of helium and neon in water and seawater." J. Chem. Engng Data **16**(2): 235-341.
- Weiss, R. F. and R. M. Price (1980). "Nitrous oxide solubility in water and seawater." Marine Chemistry **8**: 347-359.
- Weissmann, G. S., Y. Zhang, et al. (2002). "Dispersion of groundwater age in an alluvial aquifer system." Water Resources Research **38**(10): 16-1 à 16-13.
- Werner, D. and P. Höhener (2002). The influence of water table fluctuations on the volatilization of contaminant from groundwater. Ground water quality : Natural and enhanced restoration of groundwater (proceedings of the Groundwater Quality 2001 Conference), Sheffield, UK, IAHS.

- Werner, D. and P. Höhener (2003). "In situ method to measure effective and sorption affected gas-phase diffusion coefficient in soils." Environmental Science and Technology **37**: 2502-2510.
- White, A. F., M. S. Schulz, et al. (2005). "The ubiquitous nature of accessory calcite in granitoid rocks: implication for weathering, solute evolution, and petrogenesis." Geochimica Et Cosmochimica Acta **69**(6): 1455-1471.
- White, W. M. (2001). Stable isotope geochemistry. Geochemistry: on-line book.
- Wilson, J. T., J. F. McNabb, et al. (1983). "Enumeration and characterization of bacteria indigenous to a shallow water-table aquifer." Ground Water **21**: 134-142.
- Winter, T. C., D. O. Rosenberry, et al. (2003). "Where does the ground water in small catchment come from?" Ground Water **41**(7): 989-1000.
- Wyns, R., J.-M. Baltassat, et al. (2004). "Application of magnetic resonance soundings to groundwater reserve mapping in weathered basement rocks (Brittany, France)." Bull. Soc. géol. Fr **175**(1): 21-34.
- Yang, G. C. C. and H.-L. Lee (2005). "Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways." Water Research **39**: 884-894.
- Zimmerman, U., K. O. Münnich, et al. (1966). "Tracers determine movement of soil moisture and evapotranspiration." Science **152**: 346-347.
- Zoellmann, K., W. Kinzelbach, et al. (2001). "Environmental tracer transport ( $^3\text{H}$  and  $\text{SF}_6$ ) in the saturated and unsaturated zones and its use in nitrate pollution management." Journal of Hydrology **240**: 187-205.